

## 10 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 10.1 Sínteses

#### 10.1.1. Considerações Gerais

Nosso objetivo foi estudar complexos que possivelmente se formam em solução *in vivo* em ambientes como o cérebro, que é rico em fragmentos peptídicos e íons metálicos, como o cobre(II). Nosso interesse foi isolar complexos que realmente mostrassem grande afinidade de interação entre os aminoácidos e o metal em estudo. Por isso, procuramos isolar as espécies que apresentaram maior concentração em pH próximo ao fisiológico ( $\text{pH} \approx 7.0$ ), para poder caracterizá-las e estudar as interações metal/ligante.

Para os complexos **1-8**, a escolha do pH exato para a síntese foi feita à partir de resultados obtidos de estudos em solução, realizados paralelamente em nosso laboratório<sup>10.0-10.3</sup>. O estudo em solução forneceu curvas de distribuição de espécies em função do pH, e a parceria foi fundamental para o isolamento dos complexos no estado sólido. O pH no qual foram encontradas, em solução, as maiores concentrações das espécies ternárias de cada complexo, foi utilizado para a realização das sínteses dos complexos **1-8**. Para os demais complexos (**9-16**), o pH foi ajustado com KOH até que a solução ficasse turva ou mudasse de cor, indicando complexação, o que ocorreu próximo a pH 7 em todos os casos.

O estudo em solução permite a verificação das várias espécies co-existindo em um mesmo pH, às vezes em concentrações bem próximas. Nem todas as espécies vistas em solução tendem a precipitar como pó, caso contrário não conseguiríamos isolar nenhum complexo. Em algumas tentativas de síntese, a mistura de complexos ficou evidente ao se tentar caracterizar o pó obtido. Para estes complexos, as porcentagens de C, H, N e Cu obtidas nas análises elementares, não eram coerentes com nenhuma proposta possível de fórmula empírica e estrutural, indicando assim mistura de produtos ou presença de ligante não complexado.

Procuramos com os complexos sintetizados investigar quais aminoácidos teriam maiores possibilidades de estarem interagindo com o metal em estudo, para tentar identificar os que possivelmente teriam maior facilidade de estarem sendo formados *in vivo*.

Por estas razões, não foi de interesse desenvolver metodologias de síntese para melhorar rendimentos ou isolar compostos que se encontravam em menores concentrações misturados a outros ou a excesso de ligante. Nosso interesse foi, portanto, destacar as espécies predominantes. Por estes mesmos motivos, não foram utilizadas técnicas para se re-dissolver e re-precipitar os sólidos obtidos para buscar produtos mais puros e nem se pensou em utilizar outros solventes quando não houvesse precipitação em meio aquoso. Após as sínteses, antes das caracterizações, os complexos obtidos foram apenas lavados com alguns solventes e levados à estufa para secagem.

Variações durante as sínteses foram feitas apenas com a temperatura e a forma de adição de ligantes e metal. A temperatura de solubilização dos ligantes e de síntese, assim como a forma com que ligante e metal foram misturados, foram variadas buscando apenas deixar cada ligante totalmente solubilizado e disponível para a coordenação, bem como evitar a formação de produtos de oxidação dos ligantes ou óxidos e hidróxidos do metal.

O ácido aspártico tem tendência a formar polímeros e, por isso, em todas as reações envolvendo este aminoácido alguns cuidados foram tomados para evitar a formação do complexo binário [Cu(Asp)], que levava imediatamente após a adição do metal a uma suspensão gelatinosa característica do composto polimérico.

Já a cisteína tem tendência a oxidar-se devido à presença do grupo RSH, que pode ser facilmente oxidado para dissulfeto, ácido sulfínico e sulfônico. Ajustes de tempo reacional e forma de se adicionar o metal aos ligantes também foram feitos com o objetivo de se evitar, ou diminuir, a formação destes indesejados produtos de oxidação em todas as reações com cisteína e homocisteína, aminoácidos que possuem o grupo -SH.

Detalhes sobre os procedimentos de síntese serão discutidos a seguir para os quatro grupos de complexos sintetizados.

### 10.1.2.

#### **Complexos do grupo 1: [Cu(Asp)(Cis)]·H<sub>2</sub>O (1); [Cu(Asp)(Met)] (2); [Cu(Glu)(Cis)] (3) e [Cu(Glu)(Met)]·H<sub>2</sub>O (4)**

As primeiras tentativas de síntese dos complexos **2** e **4** foram feitas adicionando o sal do metal solubilizado na solução contendo os ligantes. Entretanto, imediatamente a solução tornava-se gelatinosa e ao se isolar e caracterizar o produto formado constatamos que apenas o binário [Cu(Asp)] estava sendo formado de forma polimérica, permanecendo o outro ligante em solução. A outra metodologia testada foi a adição do sal do metal sem solubilização, lentamente na solução dos dois ligantes. Desta forma, cada porção do metal ao ser solubilizada em excesso dos ligantes era imediatamente complexada, Desta forma não foi observada a formação de polímeros e o complexos ternários **2** e **4** foram obtido conforme descrito em 9.2.1.

Para os complexos **1** e **3** contendo cisteína o procedimento anterior não pode ser usado devido a grande tendência de oxidação do grupo SH. Imediatamente após a adição do metal a solução se tornava branca leitosa levemente acinzentada. O problema da oxidação só foi resolvido quando se preparou uma solução bem diluída do sal do metal e ela foi adicionada gota a gota lentamente na solução contendo os ligantes sem aquecimento. Além disso, outro detalhe muito importante teve que ser observado. A cisteína precisa ser aquecida para ser solubilizada ou levemente acidificada. Entretanto, a oxidação do grupo SH é favorecida pelo meio ácido e por aquecimento. Nas tentativas de síntese nas quais a solução de cisteína era acidificada a valores de pH próximo de 2,0-2,3 após a adição da solução do metal o valor do pH cai ainda mais chegando a 1,83 e a solução fica turva e posteriormente branca leitosa. Entretanto, acidificando a solução contendo cisteína até valores de pH próximo a 3,8-4,0, após a adição do metal o valor do pH cai apenas para 2,75-3,0 e a solução não fica turva, permanece azul celeste límpida. Este foi o procedimento adotado para as sínteses de 1 e 3.

Para os quatro complexos a adição de base para o ajuste dos valores de pH de síntese foi feito a partir dos resultados obtidos com as curvas de distribuição de espécie<sup>10.0-10.3</sup>.

### 10.1.3.

#### **Complexos do grupo 2: [Cu(hCis)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O (5); [Cu(Asp)].H<sub>2</sub>O (6); [Cu(Glu)(hCis)].H<sub>2</sub>O (7) e [Cu(Met)(hCis)] (8)**

Devido à presença do grupo RSH, como na cisteína, as soluções dos complexos com hCis, se tornam turvas se durante a adição do metal os valores de pH estiverem abaixo de 2,0-2,3. Desta forma, para a solubilização do ligante hCis, as soluções foram cuidadosamente acidificadas até valores de pH entre 3,8-4,0 para que ao receber a solução contendo o metal o valor do pH ficasse entre 2,0-2,3, como nas reações com cisteína.

Para todos os complexos com hCis este procedimento foi adotado e a solução com o metal foi adicionada a solução contendo os ligantes lentamente sem aquecimento.

A adição de base para o ajuste do pH de síntese foi feito a partir dos resultados obtidos com as curvas de distribuição de espécie<sup>10.1-10.3</sup> de maneira análoga ao complexos 1-4.

Entretanto, mesmo elevando o pH lentamente sem ultrapassar o que foi determinado pelo estudo em solução todos os complexos apresentaram uma turvação cinza. As soluções foram então filtradas e pequena quantidade de um pó cinza claro foi descartado em todas as reações 5-8. Após a filtração a solução ficou azul, translúcida em todas as 4 reações e os complexos foram isolados como descrito em 9.2.2.

### 10.1.4.

#### **Complexos do Grupo 3: [Cu(Asp)(Ser)].H<sub>2</sub>O (9); [Cu(Asp)(Gli)].H<sub>2</sub>O (10); [Cu(Asp)(Glu)].H<sub>2</sub>O (11) e [Cu(Asp)(Arg)] (12)**

Para os complexos 9-12, não foi realizado previamente o estudo em solução, para se saber o valor exato para ajuste do pH. Com isso, foram adicionadas gotas de KOH até que a solução ficasse turva ou mudasse de cor indicando que o precipitado seria formado, o que ocorreu próximo a pH 6-7 em todos os casos.

Para as sínteses destes quatro complexos a maior dificuldade foi em função da tendência do ácido aspártico em polimerizar. Apenas o binário [Cu(Asp)] estava sendo formado como produto das 4 reações tornando a solução gelatinosa após a adição do sal do metal. A tentativa de se adicionar o metal sem solubilização, como feito para a síntese de 2 e 4 não eliminou totalmente a formação do binário polimérico de ácido aspártico e cobre.

O procedimento adotado foi a obtenção dos binários [Cu(Ser)], [Cu(Gli)], [Cu(Glu)] e [Cu(Arg)], e posterior adição da solução contendo ácido aspártico às soluções de cada um dos binários.

Após a adição da solução o metal, houve a formação de uma coloração azul límpida mais clara para os complexos com ser, gli e arg e mais escura para o complexo contendo glu. Com o acréscimo de asp todas elas se tornaram um azul mais forte, sem polimerização, indicando que o ternário estava se formando.

Um cuidado especial para se evitar a formação de fungos foi adotado antes de se realizar a síntese do complexo **9**. Seguindo procedimento desenvolvido em estudos anteriores<sup>10.4</sup>, a vidraria utilizada para a síntese com serina foi previamente tratada com solução de iodo 5 % em etanol, e aquecida a 150 °C antes do uso<sup>10.4</sup>. Optou-se por realizar as demais sínteses também com vidraria tratada conforme descrito em 9.2.3.

#### 10.1.5.

#### Complexos do Grupo 4: [Cu(Lcar)(Cl)(H<sub>2</sub>O)] (**13**); [Cu(Lcar)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (**14**); [Cu(a-Lcar)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O (**15**) e [Cu(a-Lcar)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (**16**)

Para os complexos **13-16**, o estudo em solução não foi realizado. Com isso, foram adicionadas gotas de KOH até que a solução ficasse turva ou mudasse de cor indicando complexação, o que ocorreu próximo a pH 6-7 em todos os casos.

Para os complexos **13** e **14**, o ligante utilizado foi a L-carnitina e para os complexos **15** e **16** o ligante foi a acetil-L-carnitina. Inicialmente as sínteses destes quatro complexos foram feitas nas mesmas condições utilizando como sal de metal CuCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O na proporção 1:1 metal/ligante para **13** e **15** e 1:2 metal/ligante para **14** e **16**. Entretanto, apenas para o complexo **13** foi obtido um precipitado sobre a forma de um pó verde-azulado. Para os demais após a evaporação de todo solvente em rota-evaporador um produto oleoso foi obtido e não houve a formação de precipitado. O produto oleoso não foi caracterizado. Em algumas tentativas de síntese nas mesmas condições após 24h em repouso cristais transparentes foram formados característicos de ligante não complexado.

O cloreto de cobre(II) foi então substituído por perclorato de cobre e os complexos **14-16** foram então sintetizados nas proporções acima descritas como foi detalhado em 9.2.4.

## 10.2. Caracterizações

### 10.2.1. Análise Elementar e condutimétrica

Foram obtidos dezesseis complexos diferentes, separados em quatro grupos como mostrou a Tabela 1, sintetizados de acordo com a metodologia descrita em 9.2.

A Tabela 2 fornece as principais características físicas observadas para cada complexo formado e o valor de pH no qual cada um foi sintetizado.

**Tabela 1 Principais características físicas dos complexos 1-16 e respectivos valores de pH de síntese**

	Complexo	pH	Forma	Cor	Solubilidade em água
<b>Grupo 1</b>	[Cu(Asp)(Cis)]·H <sub>2</sub> O (1)	7,0	pó fino	verde	pouco solúvel
	[Cu(Asp)(Met)] (2)	8,0	pó fino	azul	pouco solúvel
	[Cu(Glu)(Cis)] (3)	6,0	pó fino	verde	pouco solúvel
	[Cu(Glu)(Met)]·H <sub>2</sub> O (4)	8,0	pó fino	azul	pouco solúvel
<b>Grupo 2</b>	[Cu(hCis) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O (5)	6,0	pó fino	verde escuro	pouco solúvel
	[Cu(Asp)(hCis)]·H <sub>2</sub> O (6)	6,5	pó fino	verde	pouco solúvel
	[Cu(Glu)(hCis)]·H <sub>2</sub> O (7)	6,0	pó fino	verde	pouco solúvel
	[Cu(Met)(hCis)] (8)	6,0	pó fino	verde	pouco solúvel
<b>Grupo 3</b>	[Cu(Asp)(Ser)]·H <sub>2</sub> O (9)	7,0	pó fino	azul	pouco solúvel
	[Cu(Asp)(Gli)]·H <sub>2</sub> O (10)	7,0	pó fino	azul	pouco solúvel
	[Cu(Asp)(Glu)]·H <sub>2</sub> O (11)	7,0	pó fino	azul	pouco solúvel
	[Cu(Asp)(Arg)] (12)	7,0	pó fino	azul	pouco solúvel
<b>Grupo 4</b>	[Cu(Lcar)(Cl)(H <sub>2</sub> O)] (13)	6,0	pó higroscópico	verde-azulado	solúvel
	[Cu(Lcar) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O (14)	7,0	pó higroscópico	verde-azulado	solúvel
	[Cu(a-Lcar)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O (15)	6,0	pó higroscópico	azul-esverdeado	solúvel
	[Cu(a-Lcar) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O (16)	7,0	pó higroscópico	verde escuro	Solúvel

A Tabela 3 mostra os resultados das análises elementares feitas para os complexos 1-16 e fornece também os valores teóricos posteriormente calculados que estão coerentes com os resultados obtidos experimentalmente. Para a obtenção dos percentuais de C, H, N e S as análises foram em triplicata para cada amostra com uma coluna CHN-S nas mesmas condições de calibração, verificando-se pequenas variações nos resultados da ordem 2%. Os percentuais de cobre foram medidos paralelamente, também em triplicata através da espectrometria de absorção atômica.

**Tabela 2 Análise elementar dos complexos 1-16**

	Complexo	% C Exp. (Calc.)	% H Exp. (Calc.)	% N Exp. (Calc.)	% S Exp. (Calc.)	% Cu Exp. (Calc.)
<b>Grupo 1</b>	[Cu(Asp)(Cis)]·H <sub>2</sub> O <b>(1)</b>	25,8 (25,8)	4,0 (4,2)	8,9 (8,4)	9,5 (9,6)	19,3 (19,0)
	[Cu(Asp)(Met)] <b>(2)</b>	31,5 (31,4)	4,9 (4,7)	7,4 (8,0)	9,4 (9,31)	17,8 (18,4)
	[Cu(Glu)(Cis)] <b>(3)</b>	28,9 (29,1)	4,1 (4,2)	8,7 (8,5)	10,1 (9,7)	18,9 (19,2)
	[Cu(Glu)(Met)]·H <sub>2</sub> O <b>(4)</b>	32,3 (31,9)	5,39 (5,3)	7,41 (7,5)	8,70 (8,52)	18,0 (16,9)
<b>Grupo 2</b>	[Cu(hCis) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O <b>(5)</b>	27,35 (27,47)	5,26 (5,15)	7,97 (8,01)	18,09 (18,31)	17,89 (18,17)
	[Cu(Asp)(hCis)]·H <sub>2</sub> O <b>(6)</b>	27,35 (27,62)	4,72 (4,60)	7,99 (8,05)	9,02 (9,21)	17,98 (18,27)
	[Cu(Glu)(hCis)]·H <sub>2</sub> O <b>(7)</b>	30,01 (29,87)	5,02 (5,27)	7,80 (7,75)	9,93 (8,85)	17,02 (17,56)
	[Cu(Met)(hCis)] <b>(8)</b>	31,00 (31,22)	4,99 (5,20)	7,98 (8,09)	18,45 (18,50)	18,00 (18,35)
<b>Grupo 3</b>	[Cu(Asp)(Ser)]·H <sub>2</sub> O <b>(9)</b>	27,01 (26,44)	4,38 (4,41)	8,62 (8,81)	-----	19,22 (19,99)
	[Cu(Asp)(Gli)]·H <sub>2</sub> O <b>(10)</b>	24,73 (25,04)	5,01 (4,17)	9,36 (9,74)	-----	21,02 (20,07)
	[Cu(Asp)(Glu)]·H <sub>2</sub> O <b>(11)</b>	31,08 (30,03)	5,04 (4,45)	7,45 (7,78)	-----	17,13 (17,65)
	[Cu(Asp)(Arg)] <b>(12)</b>	32,70 (32,54)	5,39 (5,15)	18,74 (18,97)	-----	17,70 (17,22)
<b>Grupo 4</b>	[Cu(Lcar)(Cl)(H <sub>2</sub> O)] <b>(13)</b>	30,06 (30,30)	6,21 (5,77)	4,73 (5,05)	-----	23,06 (22,91)
	[Cu(Lcar) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O <b>(14)</b>	26,20 (26,29)	5,50 (5,63)	4,30 (4,38)	-----	10,00 (9,94)
	[Cu(a-Lcar)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O <b>(15)</b>	19,98 (20,08)	4,70 (4,64)	3,00 (2,60)	-----	12,03 (11,80)
	[Cu(a-Lcar) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O <b>(16)</b>	38,53 (38,64)	6,08 (6,44)	4,99 (5,01)	-----	11,00 (11,35)

A Tabela 4 mostra os valores condutimétricos encontrados para os complexos formados e para os sais utilizados para comparação como referência. As medidas foram feitas nas condições descritas em 9.3.2. Os resultados de condutimetria obtidos para os dezesseis complexos, em comparação com os sais utilizados como parâmetro, indicaram que apenas os complexos **14** (304  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) e **15** (280  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) não são neutros, sugerindo que estes dois estão se comportando como eletrólitos 1:1.

Para todos os outros complexos os valores de condutividade medidos estão bem abaixo do encontrado para o NaCl (117  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) que é um eletrólito 1:1, indicando que são neutros. Os dados obtidos foram comparados com os encontrados na literatura para complexos em água<sup>10.5</sup>.

**Tabela 3 Análise condutimétrica dos complexos 1-16**

Amostras analisadas	Valores obtidos $\mu\text{S/cm}$
NaCl	117
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	224
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	420
[Cu(Asp)(Cis)]·H <sub>2</sub> O (1)	78
[Cu(Asp)(Met)] (2)	63
[Cu(Glu)(Cis)] (3)	72
[Cu(Glu)(Met)]·H <sub>2</sub> O (4)	28
[Cu(hCis) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O (5)	43
[Cu(Asp)(hCis)]·H <sub>2</sub> O (6)	52
[Cu(Glu)(hCis)]·H <sub>2</sub> O (7)	20
[Cu(Met)(hCis)] (8)	39
[Cu(Asp)(Ser)]·H <sub>2</sub> O (9)	19
[Cu(Asp)(Gli)]·H <sub>2</sub> O (10)	43
[Cu(Asp)(Glu)]·H <sub>2</sub> O (11)	52
[Cu(Asp)(Arg)] (12)	61
[Cu(Lcar)(Cl)(H <sub>2</sub> O)] (13)	35
[Cu(Lcar) <sub>2</sub> ]·(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O (14)	304
[Cu(a-Lcar)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O (15)	280
[Cu(a-Lcar) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O (16)	72

Estes resultados permitiram que fossem propostas as fórmulas empíricas e massas molares de todos os dezesseis complexos obtidos como mostra a Tabela 5.

**Tabela 4 Massa molecular e fórmula empírica dos complexos 1-16**

	Complexo	Massa Molecular	Fórmula empírica
<b>Grupo 1</b>	[Cu(Asp)(Cis)]·H <sub>2</sub> O (1)	333,6	CuC <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S
	[Cu(Asp)(Met)] (2)	343,6	CuC <sub>9</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S
	[Cu(Glu)(Cis)] (3)	329,63	CuC <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S
	[Cu(Glu)(Met)]·H <sub>2</sub> O (4)	375,63	CuC <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S
<b>Grupo 2</b>	[Cu(hCis) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O (5)	349,5	CuC <sub>8</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub>
	[Cu(Asp)(hCis)]·H <sub>2</sub> O (6)	347,6	CuC <sub>8</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S
	[Cu(Glu)(hCis)]·H <sub>2</sub> O (7)	361,5	CuC <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S
	[Cu(Met)(hCis)] (8)	345,9	CuC <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>
<b>Grupo 3</b>	[Cu(Asp)(Ser)]·H <sub>2</sub> O (9)	317,6	CuC <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
	[Cu(Asp)(Gli)]·H <sub>2</sub> O (10)	287,6	CuC <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	[Cu(Asp)(Glu)]·H <sub>2</sub> O (11)	359,6	CuC <sub>9</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub>
	[Cu(Asp)(Arg)] (12)	368,8	CuC <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O <sub>6</sub>
<b>Grupo 4</b>	[Cu(Lcar)(Cl)(H <sub>2</sub> O)] (13)	277,21	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> NClO <sub>4</sub>
	[Cu(Lcar) <sub>2</sub> ]·(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O (14)	638,92	C <sub>14</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>17</sub>
	[Cu(a-Lcar)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O (15)	537,74	C <sub>9</sub> H <sub>25</sub> NCl <sub>2</sub> O <sub>16</sub>
	[Cu(a-Lcar) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O (16)	558,98	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>9</sub>

### 10.2.2. Análise termogravimétrica (TGA)

A Tabela 6 mostra os valores obtidos através da curva de decomposição térmica para os complexos **1** e **2** (Grupo 1); **5**, **6**, **7** e **8** (Grupo 2); **9,10** e **12** (Grupo 3); e **13,14,15** e **16** (Grupo 4). As curvas de decomposição térmica estão no Anexo A.

**Tabela 5 Valores de TGA dos complexos 1-2, 5-10, 12-16**

Complexo	Temperatura Faixa °C	Perda de massa %	Massa Experimental (calculado) G	Provável Fragmento Perdido
[Cu(Asp)(Cis)]·H <sub>2</sub> O (1)	30 – 100 100 – 200 300 – 600 600 – 900	6,02 29,76 31,17 33,04	20,09 (18) 99,29 (100) 103,98 (104) 110,00 (111,5)	H <sub>2</sub> O C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> , NH <sub>2</sub> , O Cu, S, NH <sub>2</sub>
[Cu(Asp)(Met)] (2)	100 – 300 300 – 600 600 – 900	63,07 14,00 22,93	216,69 (216) 48,12 (48) 78,78 (79,5)	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> OS, C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> , 2 O Cu, NH <sub>2</sub>
[Cu(Hcys) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O (5)	30 - 100 100 - 600 600 - 900	4,9 48,9 45,1	17,12(18,0) 170,91(172) 157,3(155,5)	H <sub>2</sub> O 2 C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> Cu, 2N, 2S
[Cu(Asp)(Hcys)]·H <sub>2</sub> O (6)	30 - 100 100 - 400 400 - 600 600 - 900	4,70 42,07 21,19 31,97	16,58(18) 146,24(146) 73,65(74) 111,13(109,5)	H <sub>2</sub> O C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> , 2H C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , N, 2H Cu, S, N
[Cu(Glu)(Hcys)]·H <sub>2</sub> O (7)	30 - 100 100 - 400 400 - 600 600 - 900	4,90 44,01 20,47 30,62	17,71(18) 159,1(159) 73,98(76) 110,69(109,5)	H <sub>2</sub> O C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , N, 4H Cu, S, N
[Cu(Met)(Hcys)] (8)	30-250 250-450 600-900	37,83 20,43 41,74	130,84(133) 70,67(69) 144,38(143,5)	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> S C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O Cu, S, N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , O
[Cu(Asp)(Ser)]·H <sub>2</sub> O (9)	30 - 100 100 - 300 300 - 600 600 - 900	5,68 28,09 27,28 38,94	18,05(18,0) 89,23(90) 86,66(82) 123,66(127,5)	H <sub>2</sub> O C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> O C <sub>2</sub> HO, C <sub>2</sub> HO Cu, O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
[Cu(Asp)(Gli)]·H <sub>2</sub> O (10)	30 - 100 100 - 250 250 - 600 600 - 900	6,20 15,59 33,89 44,31	17,84(18) 44,69(45) 97,48(97) 127,43(127,5)	H <sub>2</sub> O COOH C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O Cu, O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
[Cu(Asp)(Arg)] (12)	30 - 450 450 - 650 650 - 900	54,67 12,15 27,28	201,45(200) 44,77(45) 33,18(122,27)	C <sub>4</sub> N <sub>3</sub> H <sub>10</sub> , C <sub>4</sub> O <sub>3</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> OH, 2H <sub>2</sub> Cu, O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>
[Cu(Lcar)(Cl)(H <sub>2</sub> O)] (13)	100-200 200-350 350-450 resíduo	6,68 26,45 20,03 47,36	18,52(18) 73,32(74) 55,52(55) 131,28(131)	H <sub>2</sub> O N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O Cu, 2O, Cl
[Cu(Lcar) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O (14)	25-100	8,40	53,66(54)	3 H <sub>2</sub> O
[Cu(a-Lcar)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O (15)	25-200	13,65	73,40(74)	4 H <sub>2</sub> O
[Cu(a-Lcar) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O (16)	25-100 200-300	3,15 26,43	17,60(18) 147,73(148)	H <sub>2</sub> O 2 N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>

As análises foram realizadas em triplicata para cada amostra, não se verificando variações nos resultados obtidos.

Os complexos **3**, **4** e **11** sofreram decomposição em uma única temperatura e não puderam ser analisados por termogravimetria.

### **Complexos do Grupo 1**

Para o complexo **1** a perda de 6% de massa a 100 °C indica a presença de água de cristalização. Para o complexo **2** não foi observada água de cristalização nem de coordenação. Para os dois complexos foi observada uma intensa perda de massa na faixa de aquecimento de 100-600 °C resultante da decomposição dos grupamentos aminoácidos. Em temperaturas acima de 600 °C a curva de termogravimetria mostrou para o complexo **1** resíduos de massa de 33,04% (atribuída a NH<sub>2</sub>, Cu, S,) e para o complexo **2** resíduos de massa de 22,93% (atribuída a Cu, NH<sub>2</sub>).

### **Complexos do Grupo 2**

Para os complexos **5**, **6** e **7** foi observada a presença de água de cristalização com uma perda de massa de aproximadamente 5% a 100 °C. No complexo **8** não foi observada água presença de água. Para os quatro complexos uma intensa perda de massa na faixa de aquecimento de 100-600 °C foi atribuída à decomposição dos grupamentos aminoácidos. Em temperaturas acima de 600 °C a curva termogravimétrica mostrou para o resíduos de massa de 45,1% para o complexo **5** ( atribuídos a Cu, 2N, 2S); de 31,97% e 30,62 % respectivamente para os complexo **6** e **7** (atribuídos a Cu, S, N); e de 41,74% para o complexo **8** (Cu, S, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,O).

### **Complexos do Grupo 3**

Para os complexos **9** e **10** a perda de massa de 5,68% e 6,2% respectivamente próximo a 100 °C indicou a presença de uma molécula de água de hidratação. Nenhuma água foi observada para o complexo **12**. A perda de massa de 300 °C a 650 °C, nos três complexos foi compatível com as decomposições dos respectivos grupamentos aminoácidos. Em temperaturas acima de 650 °C os resíduos de massa encontrados foram de 38,94% e 44,31% respectivamente para os complexos **9** e **10** (atribuídos a Cu, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) e de 27,28 % para o complexo **12** (atribuído a Cu, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>).

### **Complexos do Grupo 4**

Com exceção dos complexos **13** e **16**, em temperaturas próximas a 250°C ocorreu a decomposição total e com isso, a análise termogravimétrica pode ser utilizada apenas a observação da presença de moléculas de água. Mesmo assim os resultados de TGA contribuíram muito para a caracterização destes complexos. Para o complexo **13** uma molécula de água coordenada foi observada com a saída de um fragmento de massa de 6,68% na faixa de 100-200 °C. Posteriormente um fragmento de 26,45% próximo a

300 °C foi atribuído ao grupo  $N(CH_3)_4$  e um fragmento de 20,03% referente ao restante da molécula de Lcar foi observado entre 300-600 °C, o resíduo observado após 600 °C foi atribuído ao metal, dois átomos de oxigênio e um átomo de cloro coordenado. Estes resultados permitiram a proposta de estrutura com a Lcar coordenada de forma bidentada através do átomo de oxigênio do grupo carboxilato e do átomo de oxigênio alcoólico. Foi possível propor também que um cloreto e uma água ocupam a terceira e quarta coordenação ao redor do íon metálico.

Para os complexos **14**, **15** e **16**, a análise termogravimétrica permitiu observar a presença de moléculas de água. Fragmentos de massa perdidos entre 25-100 °C indicaram a presença de água de cristalização nos complexos **14** (8,4%, atribuído a três moléculas de água) e **16** (3,15%, atribuído a uma molécula de água). Para o complexo **15** uma grande perda de massa entre 25-200 °C, caracterizou a presença de água de cristalização e de coordenação. Para o complexo **16** além da água, uma perda de massa entre 200-300 °C de aproximadamente 26% foi atribuído a dois grupamentos  $N(CH_3)_4$  permitindo a proposta de duas moléculas de acetil-Lcar coordenadas monodentadamente ao íon metálico. Após esta temperatura houve a decomposição do complexo.

Após os resultados de condutimetria e análise elementar (CHN-S e absorção atômica), que levaram a fórmula empírica dos complexos, os resultados fornecidos pelas curvas de decomposição térmica, através dos fragmentos de massa perdidos, contribuíram para as propostas das estruturas dos complexos. Os fragmentos de massa experimentais estão coerentes com os teóricos propostos conforme mostrou a Tabela 6. Para os complexos onde houve decomposição em uma única etapa as propostas de estrutura foram feitas após os resultados das demais caracterizações.

### 10.2.3. UV Visível

As medidas de UV/Vis para os complexos **1-16** foram feitas após o preparo de soluções aquosas dos complexos na concentração de  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>. A Tabela 7 mostra os valores de comprimento de onda ( $\lambda$ ) e absorvidade molar ( $\epsilon$ ) para todos os complexos e os espectros de UV-Vis de todos eles se entram no Anexo B.

**Tabela 6 Resultados de UV-Vis dos complexos 1-16**

	Complexo	Comprimento de onda $\lambda$ (nm)	Absortividade Molar $\epsilon$ (Mol <sup>-1</sup> , cm <sup>-1</sup> )
<b>Grupo 1</b>	[Cu(Asp)(Cis)]·H <sub>2</sub> O ( <b>1</b> )	700	62
	[Cu(Asp)(Met)] ( <b>2</b> )	650	44
	[Cu(Glu)(Cis)] ( <b>3</b> )	730	24
	[Cu(Glu)(Met)]·H <sub>2</sub> O ( <b>4</b> )	620	24
<b>Grupo 2</b>	[Cu(Hcys) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O ( <b>5</b> )	835	31
	[Cu(Asp)(Hcys)]·H <sub>2</sub> O ( <b>6</b> )	730	30
	[Cu(Glu)(Hcys)]·H <sub>2</sub> O ( <b>7</b> )	704	39
	[Cu(Met)(Hcys)] ( <b>8</b> )	720	42
<b>Grupo 3</b>	[Cu(Asp)(Ser)]·H <sub>2</sub> O ( <b>9</b> )	616	39
	[Cu(Asp)(Gli)]·H <sub>2</sub> O ( <b>10</b> )	612	49
	[Cu(Asp)(Glu)]·H <sub>2</sub> O ( <b>11</b> )	630	53
	[Cu(Asp)(Arg)] ( <b>12</b> )	625	42
<b>Grupo 4</b>	[Cu(Lcar)(Cl)(H <sub>2</sub> O)] ( <b>13</b> )	749	35
	[Cu(Lcar) <sub>2</sub> ]·(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O ( <b>14</b> )	746	35
	[Cu(a-Lcar)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O ( <b>15</b> )	751	42
	[Cu(a-Lcar) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O ( <b>16</b> )	750	39

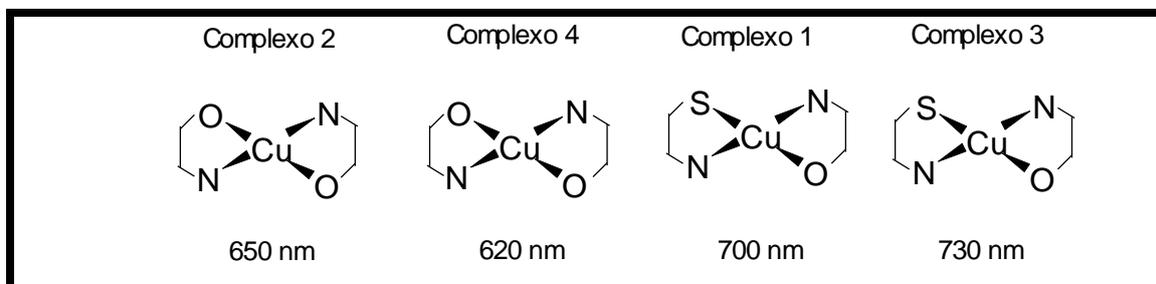
O cobre pode formar complexos com número de coordenação 6 (octaédricos) ou número de coordenação 4 (tetraédricos ou quadrado planares). Complexos octaédricos são mais simétricos, por isso apresentam transição d-d mais proibida com o valor de absorvidade molar muito pequeno ( $0 < \epsilon < 10$  M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>). Complexos tetraédricos, ao contrário, apresentam menor simetria, transição d-d mais permitida e com isso  $\epsilon > 100$  M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. Os baixos valores encontrados para os coeficientes de absorvidade molar de todos os complexos descartam a possibilidade de uma geometria tetraédrica.

Os dados dos espectros de ultravioleta foram importantes também para auxiliar nas propostas dos sítios de coordenação. Para os complexos dos Grupos 1 e 2 os valores estão de acordo com os encontrados nos estudos em solução<sup>10.0-10.3</sup>.

Para os complexos do Grupo 1 os comprimentos de onda e absorvidade molar das bandas d-d de cada complexo foram: complexo **1** (pH = 7;  $\lambda_{\max} = 700$  nm;  $\epsilon = 62$  M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>), complexo **2** (pH = 8;  $\lambda_{\max} = 650$  nm;  $\epsilon = 44$  M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>), complexo **3** (pH = 6;

$\lambda_{\max} = 730 \text{ nm}$ ;  $\varepsilon = 24 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) e complexo **4** ( $\text{pH} = 8$ ;  $\lambda_{\max} = 620 \text{ nm}$ ;  $\varepsilon = 24 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

A figura 18 mostra os comprimentos de onda das bandas d-d, em solução aquosa, encontrados para os complexos **1-4** associados aos sítios de coordenação propostos para cada um deles.



**Figura 18** Sítios de coordenação dos íons cobre(II) e comprimentos de onda das bandas d-d nos complexos **1-4** solubilizados em água

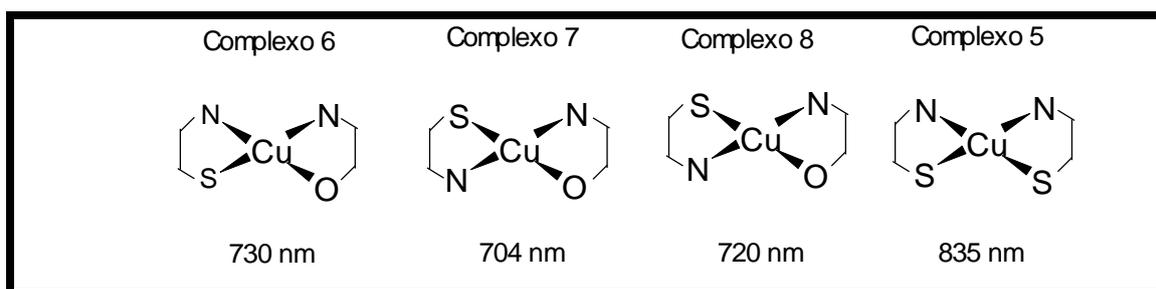
Comparando os complexos **2** e **4** com os complexos **1** e **3**, é possível ver nos comprimentos de onda encontrados o efeito da substituição de um átomo de oxigênio por um átomo de enxofre, que é um ligante de campo mais fraco. Os resultados encontrados foram coerentes com esta substituição uma vez que ligantes de campo mais fraco deslocam os comprimentos de onda das bandas d-d para região de menor energia (maior comprimento de onda), indicando menor energia de desdobramento do campo ligante. Os valores na faixa de 620-650 nm, encontrados para comprimentos de onda das bandas d-d dos complexos **2** [Cu(Asp)(Met)] e **4** [Cu(Glu)(Met)] permitiram propor que os dois possuem mesma coordenação com dois átomos de nitrogênio e dois átomos de oxigênio ligados ao cobre (**2**:  $\lambda = 650$  e **4**:  $\lambda = 620$ ). Da mesma forma, os valores na faixa de 700-730 nm encontrados para os comprimentos de onda das bandas d-d dos complexos **1** [Cu(Asp)(Cis)] e **3** [Cu(Glu)(Cis)] (**1**:  $\lambda = 700$  nm; **3**:  $\lambda = 730$  nm) permitiram sugerir que estes dois apresentam mesma coordenação com a presença de um átomo de enxofre, dois átomos de nitrogênio e um átomo de oxigênio coordenados.

Os resultados encontrados estão de acordo com as cores observadas para os quatro complexos, onde **2** e **4**, com dois átomos de nitrogênio e dois átomos de oxigênio, formaram complexos azuis (absorvem na região mais próxima ao amarelo, menor comprimento de onda) e **1** e **3**, com dois átomos de nitrogênio, um átomo de oxigênio e um átomo de enxofre, formaram complexos verdes (absorvem na região do vermelho, maiores comprimentos de onda) devido a presença do enxofre coordenado

que é um ligante de campo mais fraco.

Para os complexos do Grupo 2 os comprimentos de onda e absorvidade molar das bandas d-d de cada complexo foram: complexo **5** (pH = 6;  $\lambda_{\text{max}} = 835 \text{ nm}$ ;  $\epsilon = 31 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), complexo **6** (pH = 6,5;  $\lambda_{\text{max}} = 730 \text{ nm}$ ;  $\epsilon = 30 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), complexo **7** (pH = 6;  $\lambda_{\text{max}} = 704 \text{ nm}$ ;  $\epsilon = 39 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) e complexo **8** (pH = 6;  $\lambda_{\text{max}} = 720 \text{ nm}$ ;  $\epsilon = 42 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

A figura 19 mostra os comprimentos de onda das bandas d-d em solução aquosa e sítios de coordenação encontrados para os complexos **5-8**.



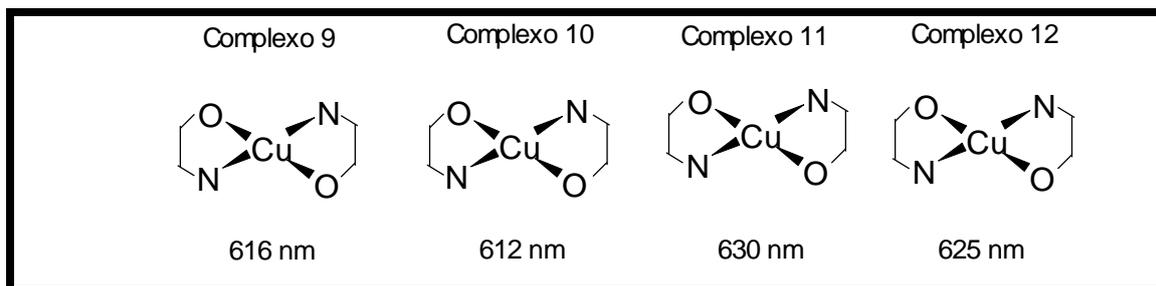
**Figura 19** Sítios de coordenação dos íons cobre(II) e comprimentos de onda das bandas d-d nos complexos **5-8** solubilizados em água

Os complexos **6**, **7** e **8** apresentaram comprimentos de onda das bandas d-d na faixa de 704-730 nm, semelhante aos valores encontrados para os complexos **1** e **3**, sugerindo coordenação semelhante (dois átomos de nitrogênio, um átomo de nitrogênio e um átomo de enxofre). Para o complexo **5** o valor encontrado foi de 835 nm. Este valor sugere a presença de mais um enxofre coordenado (ligante de campo mais fraco) deslocando os comprimentos de onda da banda d-d para região de menor energia (maior comprimento de onda). As coordenações sugeridas são coerentes com as cores observadas para os quatro complexos, que são verdes devido à presença de enxofre coordenado em todos eles.

Para os quatro complexos do Grupo 3 os comprimentos de onda das bandas d-d foram semelhantes aos valores encontrados para os complexos **2** e **4** indicando mesma coordenação com dois átomos de oxigênio e dois átomos de nitrogênio coordenados. Complexo **9** (pH = 7;  $\lambda_{\text{max}} = 616 \text{ nm}$ ;  $\epsilon = 39 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), complexo **10** (pH = 7;  $\lambda_{\text{max}} = 612 \text{ nm}$ ;  $\epsilon = 49 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), complexo **11** (pH = 7;  $\lambda_{\text{max}} = 630 \text{ nm}$ ;  $\epsilon = 53 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) e complexo **12** (pH = 7;  $\lambda_{\text{max}} = 625 \text{ nm}$ ;  $\epsilon = 42 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

A figura 20 mostra os comprimentos de onda das bandas d-d encontrados para os complexos **9-12** em solução aquosa, associados aos sítios de coordenação propostos

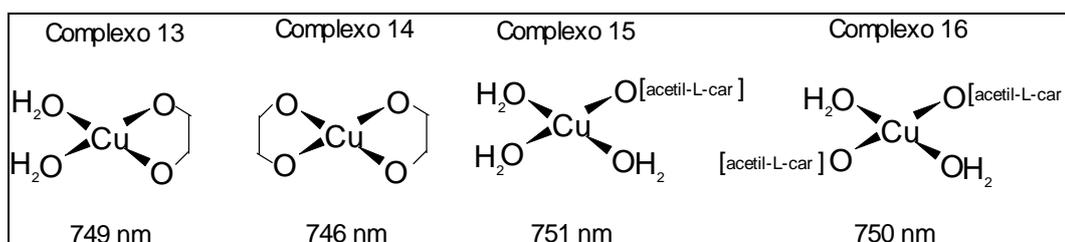
para eles. As coordenações sugeridas estão de acordo com as cores observadas para os quatro complexos, que são azuis.



**Figura 20** Sítios de coordenação dos íons cobre(II) e comprimentos de onda das bandas d-d nos complexos 9-12 solubilizados em água

Para os quatro complexos do Grupo 4 os comprimentos de onda e absorvidade molar das bandas d-d foram bem próximos: complexo **13** (pH = 6;  $\lambda_{\max} = 749 \text{ nm}$ ;  $\epsilon = 35 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), complexo **14** (pH = 7;  $\lambda_{\max} = 746 \text{ nm}$ ;  $\epsilon = 35 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), complexo **15** (pH = 6;  $\lambda_{\max} = 751 \text{ nm}$ ;  $\epsilon = 42 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) e complexo **16** (pH = 7;  $\lambda_{\max} = 750 \text{ nm}$ ;  $\epsilon = 39 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Estes resultados mostraram semelhança nas transições d-d para os quatro complexos indicando sítios de coordenação semelhantes eles.

A figura 21 mostra os comprimentos de onda das bandas d-d encontrados para os complexos **13-16** solubilizados em água, associados aos sítios de coordenação propostos.



**Figura 21** Sítios de coordenação dos íons cobre(II) e comprimentos de onda das bandas d-d nos complexos 13-16 solubilizados em água

Os resultados permitiram sugerir que ao serem solubilizados, os complexos **13-16** possuem o íon cobre coordenado a quatro átomos de oxigênio.

Para o complexo **14**, os quatro átomos de oxigênio coordenados pertencem a duas moléculas de Lcar, cada qual coordenada de forma bidentada. Para o complexo **15**, um átomo de oxigênio é proveniente da acetil-Lcar monodentadamente coordenada e os

outros três átomos de oxigênio são provenientes de três moléculas de água de coordenação, que foram observadas também na análise termogravimétrica.

Para o complexo **13** dois átomos de oxigênio são provenientes da Lcar coordenada de forma bidentada e o terceiro átomo de oxigênio é proveniente de uma molécula de água de coordenação, observada na análise termogravimétrica. No estado sólido os resultados de análise elementar, condutimetria e análise termogravimétrica sugerem, além disso, a presença de um átomo de cloro coordenado. Quando o complexo **13** foi solubilizado para a realização das medidas de UV-vis, sendo a água um ligante mais forte que o cloro, o quarto átomo de oxigênio passou a fazer parte da esfera de coordenação deste complexo em substituição ao átomo de cloro.

Para o complexo **16** no estado sólido, além de duas moléculas de a-Lcar monodentadamente coordenadas através de um átomo de oxigênio cada uma, os resultados das caracterizações sugeriram dois átomos de cloro coordenados. De maneira semelhante ao que ocorreu no complexo **13**, quando o complexo **16** foi solubilizado, os dois átomos de cloro foram substituídos por duas moléculas de água (figura 21).

### 10.2.4. Espectroscopia de Infravermelho (IV)

Complexos dos Grupos 1, 2 e 3.

A Tabela 8 mostra as principais bandas de infravermelho características dos aminoácidos utilizados na síntese dos complexos **1-12** e que estão de acordo com os valores encontrados na literatura<sup>10.6-10.16</sup>.

**Tabela 7 Principais bandas de IV dos ligantes Asp, Cis, Met, Glu, hCis, Ser, Gli e Arg**

	Asp	Cis	Met	Glu	hCis	Ser	Gli	Arg
vOH (H <sub>2</sub> O)						3470 3400 <sup>a</sup>		
v <sub>a</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	3139 [3138] <sup>a</sup>	2979 [3012] <sup>b</sup>	3141 [3146] <sup>d</sup>	3068 [3050] <sup>c</sup>	2964	3094 3120 <sup>a</sup>	3162 3169 <sup>h</sup> 3054 <sup>h</sup>	3291 3101
v C=N (guanidino)	---	---	---	---	---	---	---	1683 <sup>k</sup>
C=N (guanidino)	---	---	---	---	---	---	---	1645 <sup>k</sup>
HNH (guanidino)	---	---	---	---	---	---	---	1608 <sup>k</sup>
vSH	---	2550 [2545] <sup>c</sup>	---	---	2573 [2610] <sup>f</sup>	---	---	---
vC=O	1690 [1690] <sup>a</sup>	---	---	1731	---	---	---	---
δ <sub>a</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	ombro	1616 [1615] <sup>b</sup>	1612 [1610] <sup>d</sup>	ombro	1639	1574 <sup>a</sup>	---	---
v <sub>as</sub> COO <sup>-</sup>	1618 [1618] <sup>a</sup>	1586 [1590] <sup>b,c</sup>	1584 s [1580] <sup>d</sup>	1580 [1583] <sup>e</sup>	1562 [1581] <sup>g</sup>	1600 1635 <sup>a</sup>	1610 1608 <sup>i</sup> 1596 <sup>j</sup>	1560
δ <sub>s</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1501 [1502] <sup>a</sup>	1543 [1519] <sup>b</sup>	1510 [1508] <sup>d</sup>	1512	1476 [1525-1508] <sup>g</sup>	1468 1506 <sup>a</sup>	1492	---
v <sub>s</sub> COO <sup>-</sup>	1418 [1419] <sup>a</sup>	1393 [1400] <sup>b,c</sup>	1409	1400 [1421] <sup>e</sup>	[1417] <sup>g</sup>	1413 1432 <sup>a</sup>	1585 1412 <sup>i,j</sup>	1441 1421

<sup>a</sup>Ref. [10.6]; <sup>b</sup>Ref. [10.7]; <sup>c</sup>Ref. [10.8]; <sup>d</sup>Ref.[10.9]; <sup>e</sup>Ref. [10.10]; <sup>f</sup>Ref. [10.11]; <sup>g</sup>Ref. [10.12]; <sup>h</sup>Ref. [10.13]; <sup>i</sup>Ref. [10.14]; <sup>j</sup>Ref. [10.15]; <sup>k</sup>Ref.[10.16].

A Tabela 9 mostra as atribuições referentes às bandas mais importantes para caracterização dos complexos obtidos nas regiões do infravermelho médio e afastado (4000-300cm<sup>-1</sup> e 700-30 cm<sup>-1</sup>, respectivamente) para os complexos **1-12**. Os espectros de infravermelho dos ligantes e dos complexos foram registrados e estão no Anexo C para estudo comparativo dos deslocamentos dos diferentes grupos devido à complexação.

**Tabela 8 Principais bandas de IV dos complexos 1-12**

Complexos	$\nu$ OH (H <sub>2</sub> O)	$\nu$ NH <sub>2</sub>	$\nu$ C=O	$\delta$ NH <sub>2</sub>	$\nu_{as}$ COO <sup>-</sup>	$\nu_s$ COO <sup>-</sup>	$\nu$ Cu-N	$\nu$ Cu-O	$\nu$ Cu-S
<b>1</b>	3440	3242 3291	1739 cis 1694 asp	1645 1559	1621	1396 1418	436	327	230
<b>2</b>	---	3318 3134 3246	1698asp	1595 1563	1619	1406	448	396	---
<b>3</b>	---	3306 3428	1739 cis 1731 glu	1656 1556	1641	1399 1421	458	352	208
<b>4</b>	3500	3268 3388	1731glu	1679 1563	1645	1414	448	355	---
<b>5</b>	3417	3243 3134	1716 hCis [1695]	1647 1560	1620	1397 1419	439 408	---	204 194
<b>6</b>	3432	3291 3240 3044	1717 hCis 1699 asp	1635 1571	1618	1401	455 406	339	214
<b>7</b>	3425	3238 3141	1735 glu 1718 hCis	1623 1571	1618	1384	434	369	231
<b>8</b>	---	3283 3240	1717 hCis [1695]	1652 1571	1618	1398 1384	454	253	233
<b>9</b>	3400	3319 3247	1700 asp	ombro 1563	1595	1409	458	225	---
<b>10</b>	3500	3443 3268	1679 asp	1556 1541	1642	1416 1395	425	298	---
<b>11</b>	3501	3440 3273	1739glu 1690asp	1545 1518	1645	1420 1399	463	298	---
<b>12</b>	---	3315 3263	1690 asp	1592 1559	1655	1384 1416	438	327	---

A análise dos espectros de infravermelho dos compostos obtidos foram realizadas por comparação com os espectros dos ligantes. As bandas atribuídas às ligações metal-ligante na região do infravermelho afastado (região de baixa energia) também foram feitas por comparação, através de dados encontrados na literatura que mostram bandas M-O, M-N e M-S para diversos compostos<sup>10,17</sup>.

Os espectros de infravermelho dos complexos **1 e 4** (Grupo 1); **5, 6 e 7** (Grupo 2); **9 e 10** (Grupo 3) mostram uma banda larga na faixa 3500-3400 cm<sup>-1</sup>, características de vibração de estiramento OH, sugerindo a presença de moléculas de água. Estas bandas com aspecto bem largo sugerem a presença de água de hidratação, confirmando os resultados encontrados nas análises termogravimétricas dos complexos. Quando a água está coordenada normalmente as bandas de OH são mais finas porque não fazem ligação de hidrogênio tão efetivas<sup>10,18</sup>.

Nos espectros de IV dos doze complexos, as bandas referentes a frequência de vibração de estiramento assimétrico do grupo NH<sub>3</sub><sup>+</sup> (3141-2993 cm<sup>-1</sup> para aminoácidos puros) e as bandas de deformação angular NH<sub>3</sub><sup>+</sup> (1520-1501 cm<sup>-1</sup> para aminoácidos puros) estão ausentes. Em substituição a estas bandas, os espectros de infravermelho de

cada um dos doze complexos mostram duas bandas correspondentes à vibração de estiramento  $\text{NH}_2$  ( $3307\text{-}3299\text{ cm}^{-1}$  e  $3240\text{-}3154\text{ cm}^{-1}$ ) e duas bandas correspondentes a deformação angular do  $\text{NH}_2$  ( $1564\text{-}1452\text{ cm}^{-1}$  e  $1679\text{-}1617\text{ cm}^{-1}$ ), sugerindo coordenação através do átomo de nitrogênio para todos eles.

Os oito aminoácidos estão na forma Zwitterionica e apresentam bandas de estiramento assimétrico e simétrico de  $\text{COO}^-$  que foram deslocadas em todos os doze complexos indicando que o átomo de oxigênio do grupo carboxilato também está coordenado em todos eles.

Nos espectros de asp e glu, que são di-carboxílicos, são encontradas também bandas características de grupo carboxilato não ionizado em aproximadamente  $1690\text{ cm}^{-1}$  e  $1731\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Em todos os complexos com asp e glu, além da banda deslocada do grupo carboxilato coordenado, outra banda ou ombro na região do grupamento carboxilato não ionizado foi observada, indicando assim que em cada um deles, apenas um dos grupos carboxilato está envolvido na coordenação<sup>10.6, 10.19</sup>.

A cisteína e a homocisteína, também na forma zwitterionica, apresentam grupo carboxilato ionizado e por isso não foi possível observar nos espectros de IV destes dois ligantes a banda característica do grupo carboxilato livre, protonado. Nos complexos com estes aminoácidos foi observada a banda de carboxilato protonado, não observada nos espectros dos aminoácidos livres, indicando assim que a coordenação não ocorreu pelo grupamento carboxilato. Para todos eles a coordenação através do átomo de enxofre foi confirmada pelo desaparecimento da banda S-H, que no aminoácido é bastante intensa em  $2550\text{ cm}^{-1}$ .

Quanto à metionina, antes de complexar, o grupo carboxilato está ionizado e por isso não foi observada a banda referente ao grupo carboxilato protonado ( $\text{COOH}$ ). Nos espectros dos complexos com metionina, esta banda também não foi observada, o que mostra que a coordenação ocorreu através do átomo de oxigênio do grupo carboxilato.

As bandas características de grupo carboxilato não coordenado que foram observadas nos espectros de infravermelho dos complexos estão na Tabela 9, sendo indicado o correspondente aminoácido ao qual o grupo carboxilato pertence, para evidenciar onde não estava ocorrendo coordenação.

O espectro de infravermelho da serina, também zwitterionica, apresenta na forma livre apenas bandas de estiramento assimétrico e simétrico de  $\text{COO}^-$ . O espectro do complexo **9** mostra estas bandas deslocadas mas não exibe a banda de carboxilato protonado, o que indica que este grupo realmente está coordenado.

As coordenações sugeridas foram também confirmadas através da presença de novas bandas observadas na região do infravermelho afastado vistas para os doze complexos.

No Grupo 1, nos espectros dos complexos **1** e **3** foram observadas bandas referentes a Cu-N, Cu-O e Cu-S. Nos espectros dos complexos **2** e **4** foram observadas apenas bandas referentes a Cu-N e Cu-O. Nos espectros dos quatro complexos apenas uma banda Cu-N foi observada, indicando que os átomos de nitrogênio estão em posição *trans*. Espectros de infravermelho de isômeros *trans* apresentam uma banda metal-nitrogênio (M-N) e uma metal-oxigênio (M-O), enquanto espectros de infravermelho de isômeros *cis* apresentam duas bandas M-N e duas bandas M-O<sup>10,17</sup>. Foi então sugerida coordenação *trans* para os quatro complexos.

No Grupo 2, os espectros dos complexos **7** e **8** apresentaram uma única banda M-N e uma única banda M-O, indicativo de que os átomos de nitrogênio e os átomos de oxigênio estão posição *trans*<sup>10,17</sup>. Nos espectros dos complexos **5** e **6** foram observadas duas bandas M-N e duas M-O indicando que os átomos de nitrogênio e os átomos de oxigênios estão em posição *cis*<sup>10,17</sup>. Bandas M-S foram observadas nos espectros de IV dos complexos **5**, **6**, **7** e **8**.

No Grupo 3, os espectros dos complexos **9-12** apresentaram uma única banda referente à ligação Cu-O e uma única banda referente à ligação Cu-N, indicando isomeria *trans* para os quatro complexos<sup>10,17</sup>.

Para os complexos do Grupo 4, a Tabela 10 mostra as principais bandas dos espectros de infravermelho dos dois ligantes L-carnitina e acetil-L-carnitina e dos quatro complexos formados (**13-16**).

**Tabela 9 Principais bandas de infravermelho dos ligantes L-car e acetil-Lcar e dos complexos 13-16**

	L-car	Acetil-L-car	Complexo <b>13</b>	Complexo <b>14</b>	Complexo <b>15</b>	Complexo <b>16</b>
OH(H <sub>2</sub> O)	---	---	3446 3357	3411 L	3436	3410
$\nu$ C=O (éster)	---	1742	---	---	1742	1742
$\nu$ C=O(carboxílico)	---	1723	---	---	---	---
$\nu_{as}$ COO <sup>-</sup>	1579 <sup>a</sup>	---	1623	1623	1629	1633
$\nu_s$ COO <sup>-</sup>	1398 <sup>a</sup>	---	1384	1423	1429	1403
$\nu$ ClO(perclorato)	---	---	---	1090	1091	---
$\nu$ C-O (álcool)	1107 <sup>a</sup>	---	988	960	---	---
$\nu$ Cu-O	---	---	399	387	387	390
$\nu$ Cu-Cl	---	---	333	---	---	349

<sup>a</sup> Ref. [10.20]

Os espectros de IV dos complexos **13-16** mostram banda intensa na faixa 3500-3400  $\text{cm}^{-1}$ , características de vibração de estiramento OH, sugerindo a presença de moléculas de água. Para os complexos **14**, **15** e **16** estas bandas são bem largas sugerindo presença de água de hidratação. Somente para o complexo **13**, a banda de OH mais fina indicou a presença apenas de coordenada. Estes resultados estão coerentes com os que foram observados também na análise termogravimétrica .

A Lcar está na forma zwitterionica e por isto o seu espectro de IV não mostra a banda referente ao carboxilato protonado, apenas as bandas referentes aos estiramentos  $\nu_{\text{as}} \text{COO}^-$  e  $\nu_{\text{s}} \text{COO}^-$  estão presentes. Os espectros de IV dos complexos **13** e **14** quando comparados ao espectro de IV do ligante Lcar, apresentaram as banda de estiramento assimétrico  $\nu_{\text{as}} \text{COO}^-$  e estiramento simétrico  $\nu_{\text{s}} \text{COO}^-$  deslocadas indicando a coordenação pelo grupo carboxilato.

O espectro de IV de álcool secundário apresenta uma banda característica de estiramento  $\nu \text{C-O}$  na faixa de 1125-1085  $\text{cm}^{-1}$ . No espectro da Lcar a banda referente ao estiramento  $\nu \text{C-O}$  é vista em 1107  $\text{cm}^{-1}$ , com intensidade média. Nos espectros dos complexos **13** e **14** esta banda foi deslocada para 988 $\text{cm}^{-1}$  e 960  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, sugerindo a coordenação também pelo átomo de oxigênio alcoólico nos dois complexos.

A acetil-Lcar está na forma de cloridrato e seu espectro de IV apresenta além da banda característica de estiramento C=O de éster (1742  $\text{cm}^{-1}$ ), outra banda nesta região que é referente ao estiramento C=O carboxílico (1723  $\text{cm}^{-1}$ ). Nos espectros dos complexos **15** e **16** a banda referente ao estiramento C=O de éster permaneceu sem nenhum deslocamento enquanto que a banda referente ao estiramento C=O carboxílico desapareceu, dando lugar a duas outras que foram atribuídas ao  $\nu_{\text{as}} \text{COO}^-$  e  $\nu_{\text{s}} \text{COO}^-$ , indicando que a acetil-Lcar se encontra coordenada de forma monodentada apenas pelo átomo de oxigênio do grupo carboxilato nos dois complexos.

No espectro de IV dos dois complexos, foi observada uma banda muito intensa em 1090  $\text{cm}^{-1}$ , característica do estiramento Cl-O do perclorato, o que permitiu a proposta de perclorato como contra-íon para ambos. Estes dados estão de acordo com os resultados das análises condutimétricas.

Para os quatro complexos a separação entre os modos vibracionais simétrico e assimétrico do grupo  $\text{COO}^-$  [ $\Delta\nu = \nu_{\text{as}} (\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}} (\text{COO}^-)$ ], forneceu mais uma informação importante, pois o grupo carboxilato pode coordenar-se de três maneiras diferentes. Quando  $\Delta\nu$  é menor que 100  $\text{cm}^{-1}$ , o grupo carboxilato está coordenado de

modo bidentado, quando  $\Delta\nu$  é aproximadamente  $150\text{ cm}^{-1}$ , o grupo carboxilato está coordenado em ponte e quando  $\Delta\nu$  é maior que  $200\text{ cm}^{-1}$ , o grupo carboxilato está coordenado de forma monodentada<sup>10,21-10,23</sup>. Os valores encontrados para  $\Delta\nu$  dos complexos **13-16** foram respectivamente,  $239\text{ cm}^{-1}$ ;  $200\text{ cm}^{-1}$ ;  $200\text{ cm}^{-1}$  e  $230\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, indicando portanto que nos quatro complexos os grupos carboxilato estão coordenados de forma monodentada, de acordo com as propostas feitas para todos eles.

Na região do infravermelho afastado no espectro do complexo **13** foram observadas bandas Cu-O ( $399\text{ cm}^{-1}$ ) e Cu-Cl ( $333\text{ cm}^{-1}$ ). Os espectros dos complexos **14** e **15** apresentaram apenas uma banda Cu-O ( $387\text{ cm}^{-1}$ ). No espectro do complexo **16** a presença de uma banda Cu-Cl ( $349\text{ cm}^{-1}$ ) e uma banda Cu-O ( $390\text{ cm}^{-1}$ ), sugere que o átomo de cloro e o átomo de oxigênio estão em posição *trans*.

Foi possível observar nos espectros de infravermelho de todos os 16 complexos, pelos deslocamentos das principais bandas características dos ligantes, pelo aparecimento de novas bandas na região do infravermelho médio e presença de bandas metal-ligante, na região do infravermelho afastado, que ocorreu a complexação de todos os dezesseis compostos.

### 10.2.5. Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Os estudos de EPR foram realizados no estado sólido, em solução (DMF 20%) à temperatura ambiente (25 °C) e em solução (DMF 20%) congelada com nitrogênio líquido (77K). Com o espectro de EPR das amostras na forma de pó é possível obter os parâmetros  $g_{//}$  e  $g_{\perp}$ . Com a solução à temperatura ambiente são obtidos os valores de  $A_0$  e  $g_0$ , enquanto que com a solução congelada é possível obter os parâmetros  $A_{//}$ ,  $g_{//}$  e  $g_{\perp}$ .

A Tabela 11 mostra os resultados da Ressonância Paramagnética Eletrônica obtidos para os complexos **1-14**. Os resultados foram obtidos através dos dados experimentais e simulação utilizando o programa SINFONIA. Os espectros de EPR de todos os complexos são apresentados no Anexo D.

Para o complexo **1, 13, 14, 15 e 16** no estado sólido, fortes interações entre os íons paramagnéticos não permitiram a obtenção de espectros bem resolvidos. Desta forma, não foi possível obter os parâmetros de EPR para nenhum deles no estado sólido.

Após as medidas na forma de pó, solução à temperatura ambiente e solução congelada a 77K, foram encontrados resultados de EPR típicos de complexos paramagnéticos de Cu(II)<sup>10.24</sup> em todas as amostras analisadas, sendo os valores de  $g_{//}$ ,  $g_{\perp}$ , e  $A_{//}$  bem característicos de Cu(II) complexado<sup>10.25-10.27</sup> para todos eles.

No estado sólido à temperatura ambiente, os espectros de EPR obtidos para todos os complexos foram típicos de espécies monoméricas quadrático planas<sup>10.8, 10.28</sup> ou tetraédricas distorcidas ( $g_{//} > g_{\perp}$ ).

Os parâmetros de EPR apresentados na Tabela 11 estão de acordo com complexos de Cu(II) com simetria axial ao redor do íon metálico  $g_x=g_y$  ( $g_{\perp}$ ) <  $g_z$  ( $g_{//}$ ).

Para todos os complexos, os valores de  $g$  encontrados indicam estado fundamental  $dx^2-y^2$  para Cu(II), de acordo com o observado na literatura para complexos com este íon metálico<sup>10.29</sup>.

**Tabela 10 Parâmetros de EPR dos complexos 1-14**

		$g_0$	$A_0^a$	$g_{//}$	$g_{\perp}^b$	$A_{//}$ (G)	$A_{\perp}^c$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$g_{//}/A_{//}^c$
[Cu(Asp)(Cis)]·H <sub>2</sub> O (1)	H <sub>2</sub> O <sup>d</sup>	2,163	60,6					
	H <sub>2</sub> O <sup>e</sup> N <sub>2</sub>			2,264	2,157	117	0,0124	183
Cu(Asp)(Met)] (2)	sólido			2,205	2,10			
	H <sub>2</sub> O <sup>d</sup> H <sub>2</sub> O <sup>e</sup> N <sub>2</sub>	2,1582	69,5	2,218	2,127	178	0,0184	121
[Cu(Glu)(Cis)] (3)	sólido			2,300	2,109			
	H <sub>2</sub> O <sup>d</sup> H <sub>2</sub> O <sup>e</sup> N <sub>2</sub>	2,1642	63,5	2,263	2,111	118	0,0125	181
[Cu(Glu)(Met)]·H <sub>2</sub> O (4)	sólido			2,203	2,121			
	H <sub>2</sub> O <sup>d</sup> H <sub>2</sub> O <sup>e</sup> N <sub>2</sub>	2,1591	65,5	2,218	2,129	174	0,0180	123
[Cu(hCis) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O (5)	sólido			2,265	2,09			
	H <sub>2</sub> O <sup>e</sup> N <sub>2</sub>			2,402	2,083	123	0,0138	174
[Cu(Asp)(hCis)]·H <sub>2</sub> O (6)	sólido			2,215	2,078			
	H <sub>2</sub> O <sup>d</sup> H <sub>2</sub> O <sup>e</sup> N <sub>2</sub>	2,171	57	2,326	2,068	153	0,0166	140
[Cu(Glu)(hCis)]·H <sub>2</sub> O (7)	sólido			2,210	2,081			
	H <sub>2</sub> O <sup>d</sup> H <sub>2</sub> O <sup>e</sup> N <sub>2</sub>	2,171	59	2,314	2,064	158	0,0170	136
[Cu(Met)(hCis)] (8)	sólido			2,213	2,081			
	H <sub>2</sub> O <sup>d</sup> H <sub>2</sub> O <sup>e</sup> N <sub>2</sub>	2,170	556	2,330	2,128	146	0,0159	146
[Cu(Asp)(Ser)]·2H <sub>2</sub> O (9)	sólido			2,162	2,120			
	H <sub>2</sub> O <sup>d</sup> N <sub>2</sub>			2,217	2,117	177	0,0183	121
[Cu(Asp)(Gli)]·2H <sub>2</sub> O (10)	sólido			2,162	2,110			
	H <sub>2</sub> O <sup>d</sup> N <sub>2</sub>			2,218	2,128	179	0,0185	119
[Cu(Asp)(Glu)]·2H <sub>2</sub> O (11)	sólido			2,164	2,110			
	H <sub>2</sub> O <sup>d</sup> N <sub>2</sub>			2,216	2,117	178	0,0184	120
[Cu(Asp)(Arg)] (12)	sólido			2,164	2,115			
	H <sub>2</sub> O <sup>d</sup> N <sub>2</sub>			2,406	2,085	120	0,0135	178
[Cu(Lcar)(Cl)(H <sub>2</sub> O)] (13)	H <sub>2</sub> O <sup>d</sup>			2,241	2,081			
	H <sub>2</sub> O <sup>e</sup> N <sub>2</sub>			2,249	2,081			
[Cu(Lcar) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O (14)	H <sub>2</sub> O <sup>d</sup>			2,240	2,080			
	H <sub>2</sub> O <sup>e</sup> N <sub>2</sub>			2,248	2,080			
[Cu(a-Lcar)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O (15)	H <sub>2</sub> O <sup>d</sup>			2,249	2,080			
	H <sub>2</sub> O <sup>e</sup> N <sub>2</sub>			2,249	2,080			
[Cu(a-Lcar) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O (16)	H <sub>2</sub> O <sup>d</sup>			2,248	2,081			
	H <sub>2</sub> O <sup>e</sup> N <sub>2</sub>			2,248	2,081			

<sup>a</sup> Unidade de todas as constantes de acoplamento hiperfino:  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . <sup>b</sup>  $g_{\perp} = \frac{1}{2} (3 g_0 - g_{//})$ . <sup>c</sup>  $A_{\perp} (\text{cm}^{-1}) = A_{//} (\text{G}) \times g_{//} (\text{adimensional}) \times 0,46686 \times 10^{-4}$ . <sup>d</sup> Os espectros em solução aquosa à temperatura ambiente foram obtidos na concentração  $10^{-1} \text{ mol/L}$ . <sup>e</sup> Os espectros em solução congelada com N<sub>2</sub> líquido foram obtidos na concentração  $10^{-1} \text{ mol/L}$ , preparados com DMF 20%.

### Complexos do Grupo 1

Para o complexo **3**, os resultados de EPR mostraram valor de  $g_{\parallel}$  maior que os valores encontrados para os complexos **4** e **2**, indicando que a força do campo ligante diminui na ordem  $4 \approx 2 > 3$ . Este resultado está de acordo com o que foi proposto para os quatro complexos e observado nos espectros de UV-vis (Complexos **4** e **2**: Cu(II) ligado a 2 átomos de oxigênios e 2 átomos de nitrogênio; Complexo **3**: Cu(II) ligado a 2 átomos de oxigênios, 1 átomo de nitrogênio e 1 átomo de enxofre).

Valores de  $g_{\parallel}/A_{\parallel}$  entre 105-135 cm indicam complexo quadrático plano<sup>10.30</sup>, enquanto que valores de  $g_{\parallel}/A_{\parallel}$  entre 155-258 cm indicam tetraedro distorcido. Para os complexos **1** e **3** os valores de  $g_{\parallel}/A_{\parallel}$  foram 183 e 181 cm, respectivamente, indicando que estes dois complexos tendem a se encontrar como tetraedros distorcidos. Os valores de  $g_{\parallel}/A_{\parallel}$  obtidos para os complexos **2** e **4** foram 121 cm e 123 cm, respectivamente, sugerindo a preferência por planaridade.

Os parâmetros spin Hamiltonianos para **2** ( $g_{\perp}$  2,060,  $g_{\parallel}$  2,205) e **4** ( $g_{\perp}$  2,120,  $g_{\parallel}$  2,201) correspondem a uma estrutura planar de núcleo de coordenação com um arranjo *trans* dos grupos carboxil e amino<sup>10.31, 10.32</sup>.

### Complexos do Grupo 2

A figura 22 mostra os espectros de EPR no estado sólido obtidos para os complexos **5-8**, onde são observados apenas  $g_{\parallel}$  e  $g_{\perp}$  para cada um dos complexos.

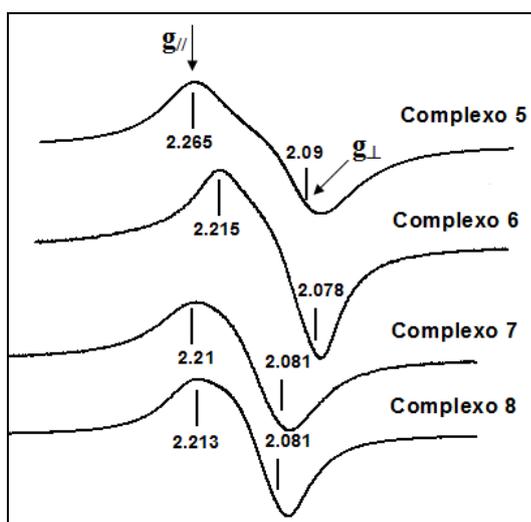
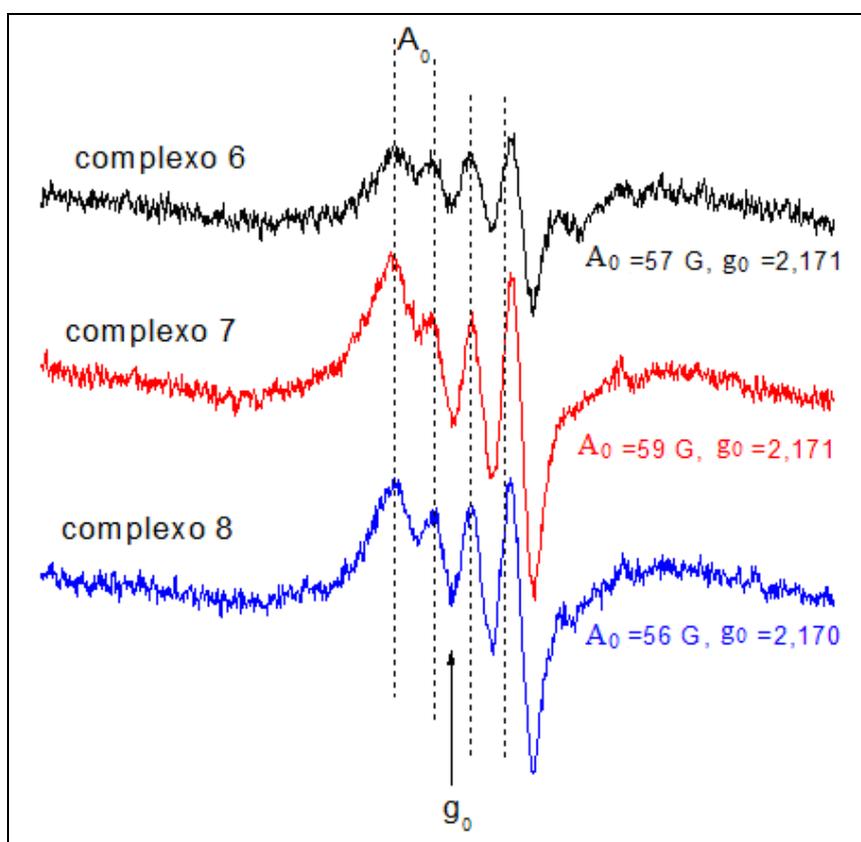


Figura 22 EPR sólido à temperatura ambiente dos complexos 5-8

Os espectros de EPR no estado sólido de **7** e **8** têm aspecto mais isotrópico o que pode sugerir simetria um pouco maior. Este resultado está de acordo com os dados obtidos através dos espectros de infravermelho afastado. No espectro de IV destes dois complexos, uma única banda M-N foi observada, indicando que os átomos de nitrogênio devem estar em posição *trans*<sup>10.17</sup>, que confere a estrutura uma simetria maior do que se os átomos de nitrogênio dos dois ligantes estivessem em posição *cis*.

Para os complexos **6**, **7** e **8**, os valores de  $g_{//}$  obtidos no estado sólido, foram próximos a 2,21, como mostra a Tabela 11, indicando semelhança na força do campo ligante dos três complexos. Para o complexo **5** o valor de  $g_{//}$  obtido (2,265) foi maior que dos outros três complexos, indicando menor força do campo ligante. Estes resultados estão coerentes com as estruturas propostas, onde foi sugerido que o complexo **5** apresenta dois átomos de enxofre coordenados enquanto que os demais apresentam apenas um átomo de enxofre na esfera de coordenação.

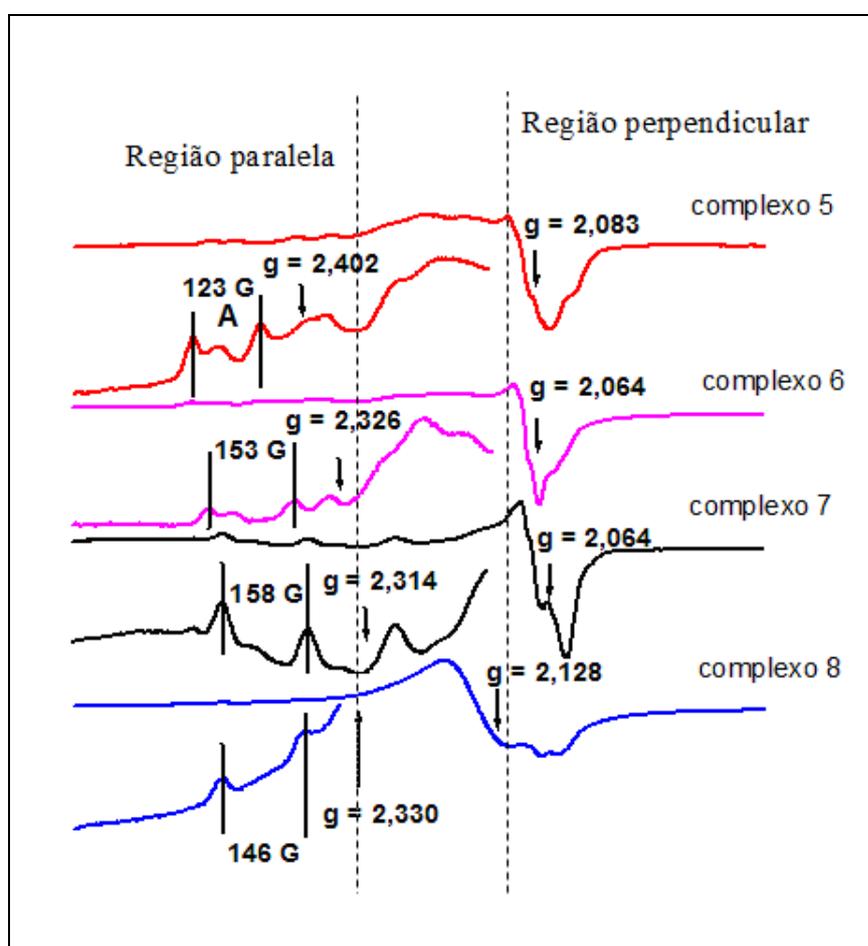
A figura 23 mostra os espectros de EPR em solução à temperatura ambiente para os complexos **6-8**. O espectro de EPR em solução do complexo **5** à temperatura ambiente não ficou bem definido.



**Figura 23** EPR em solução à temperatura ambiente dos complexos **6-8**

É possível ver as linhas referentes às interações superhiperfinas entre o íon Cu(II) e os átomos de nitrogênio, mas a proximidade das regiões paralela perpendicular, comum em solução a temperatura ambiente, torna difícil a obtenção dos valores referentes a estas interações superhiperfinas mesmo utilizando simulação. Foram obtidos apenas os valores de  $A_0$  e  $g_0$  que se encontram na Tabela 11.

A figura 24 mostra os espectros de EPR em solução congelada dos complexos **5-8**. As linhas referentes às interações superhiperfinas ( $A_{//}$ ) estão presentes e as regiões paralela e perpendicular estão mais separadas permitindo a obtenção dos valores de  $A_{//}$ .

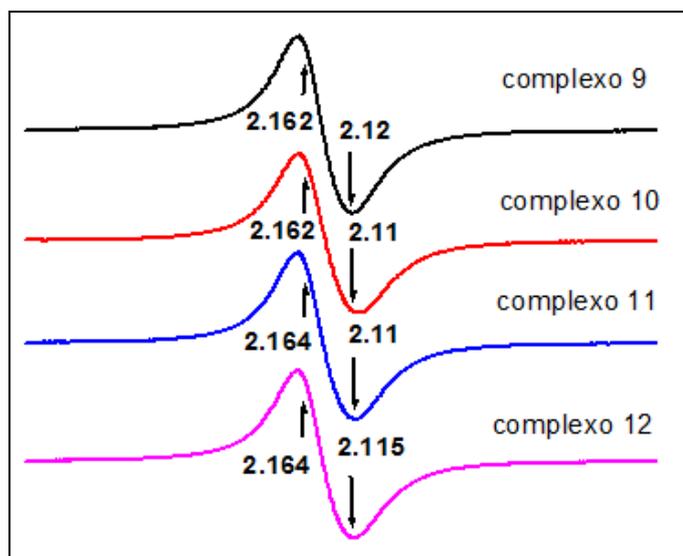


**Figura 24 EPR em solução congelada à 77K dos complexos 5-8**

Em solução congelada, de maneira análoga ao observado no estado sólido, maiores valores de  $g_{//}$ , menores valores de  $A_{//}$ , indicam menor força do campo ligante. Os resultados encontrados, mostram  $g_{//}$  maior para o complexo **5**, confirmaram o que foi observado no estado sólido. Os valores de  $g_{//}/A_{//}$  sugerem que os complexos **5-8** se encontram provavelmente na forma de tetraedro distorcido<sup>10,30</sup>.

### Complexos do Grupo 3

A figura 25 mostra os espectros de EPR obtidos no estado sólido para os complexos **9-12**.



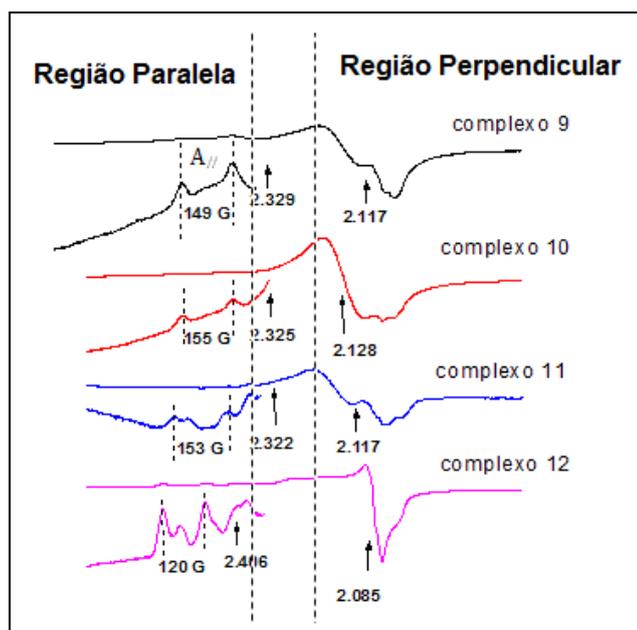
**Figura 25 EPR sólido à temperatura ambiente dos complexos 9-12**

Os valores de  $g$  encontrados no estado sólido para os complexos **9-12** foram bem próximos, indicando que a força do campo ligante ao redor do íon metálico é a mesma para os quatro. Este resultado confirma a coordenação sugerida para eles, com dois átomos de nitrogênio e dois átomos de oxigênio ligados ao íon Cu(II) nos quatro complexos.

Em solução à temperatura ambiente, os espectros de EPR não forneceram linhas bem definidas e por isso não foram utilizados.

A figura 26 mostra os espectros de EPR em solução congelada – DMF 20% para os complexos **9-12**. A figura mostra no espectro dos quatro complexos, a região paralela ampliada para melhor visualização.

Para os quatro complexos os espectros das amostras congeladas, apresentaram a região paralela bem definida, separada da perpendicular o que e permitiu a visualização das interações superhiperfinas ( $A_{||}$ ) entre o íon Cu(II) e os átomos de nitrogênio nas quatro amostras analisadas. Todos os parâmetros são apresentados na Tabela 11.



**Figura 26 EPR em solução congelada à 77K dos complexos 9-12**

Em solução congelada, de maneira análoga ao que foi visto no estado sólido, os valores de  $g_{//}$  foram semelhantes para os complexos **9**, **10** e **11**, indicando mesma coordenação para os três complexos. Entretanto o complexo **12** não apresentou  $g_{//}$  semelhante aos demais como no estado sólido, o que não era esperado, uma vez que o campo ligante sugerido foi o mesmo.

Os complexos **9-12** apresentaram valores de  $g_{//}/A_{//}$  maior que 135, indicando que provavelmente todos se encontram na forma de tetraedro distorcido<sup>10,30</sup>.

#### **Complexos do Grupo 4**

Para os complexos **13-16**, fortes interações entre os íons metálicos não permitiram a obtenção de bons resultados de EPR no estado sólido.

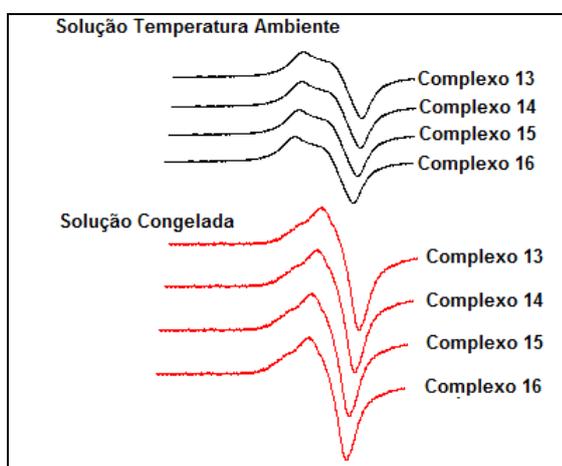
Os espectros de EPR em solução aquosa dos complexos **13-16** foram bem semelhantes e não mostraram linhas referentes às interações superhiperfinas. Os parâmetros de EPR obtidos foram apenas  $g_{//}$  e  $g_{\perp}$  que foram apresentados na Tabela 11.

Em solução congelada, os espectros de EPR dos quatro complexos também foram bem semelhantes e não diferenciaram muito do que foi obtido em solução à temperatura ambiente, não havendo sinais de desdobramento superhiperfino e os parâmetros obtidos foram apenas  $g_{//}$  e  $g_{\perp}$  como em solução à temperatura ambiente, que também foram apresentados na Tabela 11.

Os desdobramentos superhiperfinos são sinais decorrentes de interações entre o íon metálico e átomos de nitrogênio. A ausência destes sinais nos espectros dos quatro complexos, nem mesmo em solução congelada (onde geralmente são facilmente observadas), sugere que nos complexos **13-16** o íon Cu(II) não possui átomos de nitrogênio em sua esfera.

Os parâmetros de EPR semelhantes entre os quatro complexos, como pode ser observado na figura 27, indicam que a coordenação pode ser a mesma para os quatro. Estes resultados estão de acordo com os dados obtidos através da espectroscopia de ultravioleta-visível, onde os comprimentos de onda das bandas d-d dos quatro complexos solubilizados foram praticamente iguais, sugerindo mesmo ambiente de coordenação com quatro átomos de oxigênio coordenados ao íon Cu(II) em todos os complexos.

Para os complexos **13** e **14** em solução a temperatura ambiente ou solução congelada, os EPRs foram praticamente iguais indicando semelhança na força do campo ligante em concordância com os resultados de ultravioleta-visível. Mesmo em solução congelada não foram vistas interações superhiperfinas para nenhum dos dois complexos indicando que não há presença de nitrogênio na esfera de coordenação de nenhum dos dois. Estes resultados estão de acordo com as propostas de estrutura feitas para estes complexos, que em solução possuem apenas átomos de oxigênio na esfera de coordenação. A figura 27 mostra a semelhança entre os espectros de EPR dos complexos 13-16 em solução à temperatura ambiente e solução congelada.



**Figura 27 EPR em solução à temperatura ambiente e solução congelada dos complexos 13-16**

### 10.2.6. Análise Eletroquímica: Voltametria Cíclica

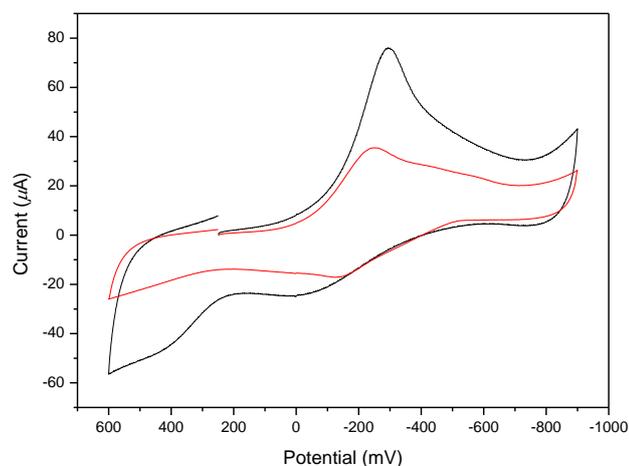
O comportamento eletroquímico dos complexos foi avaliado por meio de voltametria cíclica em solução aquosa, os dados são apresentados na Tabela 12 e os voltamogramas se encontram no Anexo E.

**Tabela 11 Dados de voltametria cíclica dos complexos 1-14 (vs Ag/AgCl)**

Complexo	$E_{pc}$ (mV)	$E_{pa}$ (mV)	$E_{1/2}$ (mV)	$\Delta E$	Coordenação
[Cu(Asp)(Cis)]·H <sub>2</sub> O (1)	-294	–	–	–	N <sub>2</sub> OS
[Cu(Asp)(Met)] (2)	-250	-132	-191	118	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
[Cu(Glu)(Cis)] (3)	-294	–	–	–	N <sub>2</sub> OS
[Cu(Glu)(Met)]·H <sub>2</sub> O (4)	-250	-126	-188	124	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
[Cu(hCis) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O (5)	-448				N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
[Cu(Asp)(hCis)]·H <sub>2</sub> O (6)	-384				N <sub>2</sub> OS
[Cu(Glu)(hCis)]·H <sub>2</sub> O (7)	-410				N <sub>2</sub> OS
[Cu(Met)(hCis)] (8)	-423				N <sub>2</sub> OS
[Cu(Asp)(Ser)]·H <sub>2</sub> O (9)	-262	-153	-208	109	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
[Cu(Asp)(Gli)]·H <sub>2</sub> O (10)	-288	-176	-232	112	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
[Cu(Asp)(Glu)]·H <sub>2</sub> O (11)	-275	-168	-221	107	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
[Cu(Asp)(Arg)] (12)	-269	-159	-214	110	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
[Cu(Lcar)(Cl)(H <sub>2</sub> O)] (13)	-450				
[Cu(Lcar) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O (14)	-90	-19	54,5	71	

#### Complexos do Grupo 1

De acordo com os valores mostrados na Tabela 12 os voltamogramas podem ser agrupados em dois perfis bem definidos como mostra a figura 28, indicando dois ambientes diferentes de coordenação para o cobre nos complexos 1-4, sendo eles, N<sub>2</sub>OS para os complexos 1 e 3 e N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para os complexos 2 e 4.



**Figura 28 Voltamogramas cíclicos dos complexos 1-4: 1 e 3 (preto) e 2 e 4 (vermelho), vs Ag / AgCl, 100 mV s<sup>-1</sup>**

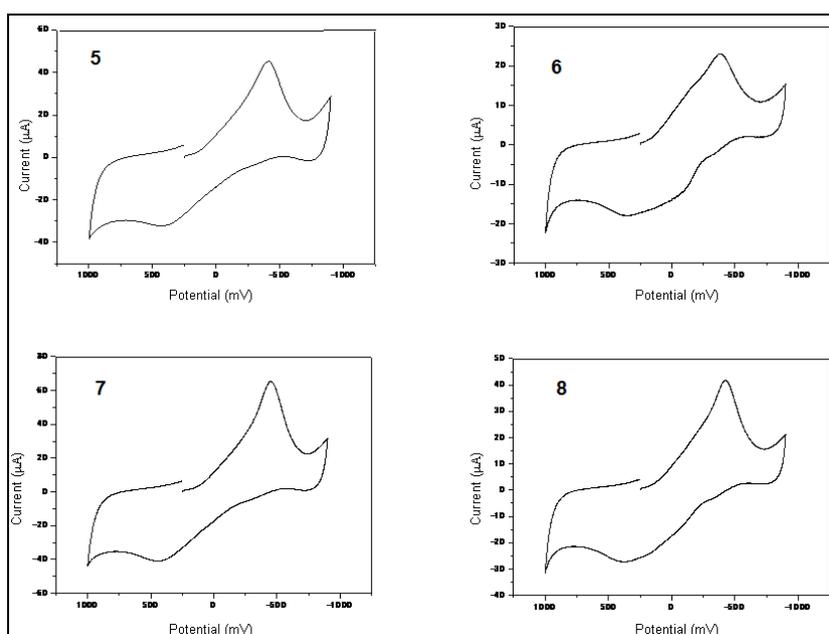
Os complexos **1** e **3**, ambos contendo cisteína como ligante, mostram um processo irreversível caracterizado por um pico catódico em -294 mV vs Ag / AgCl, que pode ser atribuído à redução da espécie de Cu(II) à espécie de Cu(I).

Por outro lado, os complexos **2** e **4** mostram uma onda *quasi*-reversível com  $E_{1/2} = -191$  mV e  $-188$  mV vs Ag / AgCl, respectivamente. Estes sinais eletroquímicos podem ser atribuídos ao par redox Cu(II)/Cu(I). A separação média entre os picos catódico e anódico nos complexos **2** e **4** foi de aproximadamente 120 mV, muito maior do que o valor teórico de 58 mV esperado para um processo totalmente reversível contendo um único elétron.

Foi possível concluir com os resultados encontrados que a presença do ligante cisteína na esfera de coordenação do cobre torna difícil a re-oxidação eletroquímica do centro metálico, o que não acontece nos complexos **2** e **4** em que os átomos envolvidos na coordenação são apenas oxigênio e nitrogênio. Estes resultados são coerentes com os obtidos através das outras técnicas utilizadas para caracterização que foram discutidas anteriormente.

### Complexos do Grupo 2

A figura 29 mostra os voltamogramas dos complexos **5-8**. Os dados das voltametrias estão na Tabela 12.



**Figura 29** Voltamogramas cíclicos dos complexos **5-8**, vs Ag / AgCl,  $100 \text{ mV s}^{-1}$

Os voltamogramas dos complexos **6**, **7** e **8** foram bastante semelhantes, o que pode sugerir mesmo ambiente de coordenação (N<sub>2</sub>OS).

Todos os quatro complexos apresentaram um processo irreversível caracterizado pela presença de um pico catódico, como mostrou a Tabela 12, que pode ser atribuído à redução da espécie de Cu(II) para a espécie de Cu(I).

Como observado para os complexos **1** e **3** contendo cisteína coordenada através do átomo de enxofre, os resultados sugerem que nos complexos **5-8**, a homocisteína se coordena de maneira semelhante. O enxofre coordenado torna mais difícil a re-oxidação eletroquímica do centro do metal e, por isso, nos quatro voltamogramas, como foi visto para **1** e **3**, apenas a redução do metal é observada através do potencial de pico catódico.

Estes resultados estão coerentes com as demais caracterizações que levaram a proposta de que o átomo de enxofre da homocisteína se encontra coordenado ao metal nos quatro complexos.

### Complexos do Grupo 3

De acordo com os dados apresentados na Tabela 12, é possível observar que para os complexos **9-12** os voltamogramas mostram uma onda *quasi*-reversível com  $E_{1/2}$  = variando entre -208 e - 232 mV vs Ag/AgCl. Estes sinais eletroquímicos podem ser atribuídos ao par redox Cu(II)/Cu(I).

A separação média entre os picos catódico e anódico nos quatro complexos foi de aproximadamente 110 mV, muito maior do que o valor teórico de 58 mV esperado para um processo totalmente reversível envolvendo apenas um elétron.

Foi possível concluir com os resultados encontrados que a esfera de coordenação do cobre nos complexos **9-12** é a mesma, uma vez que todos apresentaram um pico referente à redução e outro pico referente à oxidação com  $\Delta E$ s muito próximos entre si (Tabela 12).

A re-oxidação eletroquímica do centro do metal ocorreu sem dificuldades para os quatro complexos, diferente do que foi visto nos complexos discutidos anteriormente que apresentam enxofre coordenado.

Os voltamogramas dos quatro complexos estão no Anexo E.

### Complexos do Grupo 4

Na Tabela 12 foram apresentados os resultados obtidos através dos voltamogramas dos complexos **13** e **14**, problemas com o equipamento não permitiram a realização das análises eletroquímicas para os complexos **15** e **16**.

O voltamograma do complexo **13** com Cu-Lcar 1:1, mostrou processo irreversível caracterizado por um pico catódico em - 450 mV vs Ag/AgCl, que pode ser atribuído a redução da espécie de Cu(II) à espécie de Cu(I).

O complexo **14** com Cu-Lcar 1:2, diferente do que foi observado para o complexo **13**, mostrou uma onda *quasi*-reversível com  $E_{1/2} = 54,5$  mV vs Ag/AgCl. Este sinal pode ser atribuído ao par redox Cu(II)/Cu(I).

Os valores próximos a 0 mV indicam maior facilidade de redução. A separação média dos picos catódico e anódico foi de aproximadamente 71 mV, próximo ao valor teórico de 58 mV esperado para um processo totalmente reversível contendo um único elétron.

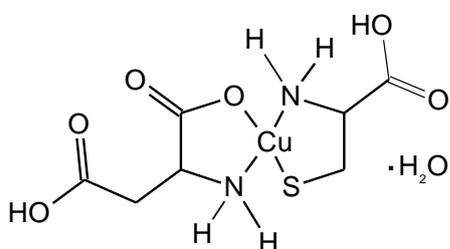
Os voltamogramas dos quatro complexos estão no Anexo E.

### 10.2.7. Estruturas Propostas

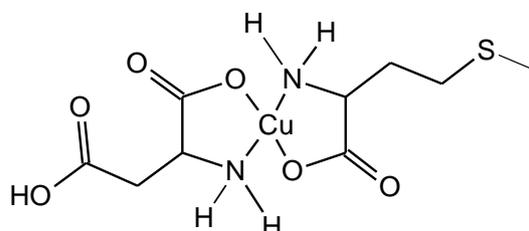
Após os resultados de todas as caracterizações foram propostas estruturas para os dezesseis complexos inéditos sintetizados.

#### 10.2.7.1. Complexos do Grupo 1: 1-4

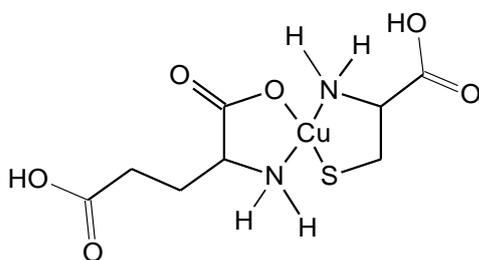
A figura 30 mostra as estruturas que foram propostas para os complexos 1-4.



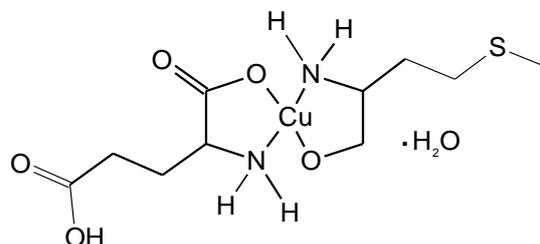
[Cu(Asp)(Cis)]·H<sub>2</sub>O (1)



[Cu(Asp)(Met)] (2)



[Cu(Glu)(Cis)] (3)

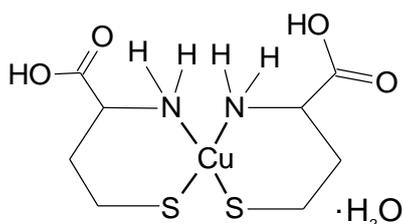


[Cu(Glu)(Met)]·H<sub>2</sub>O (4)

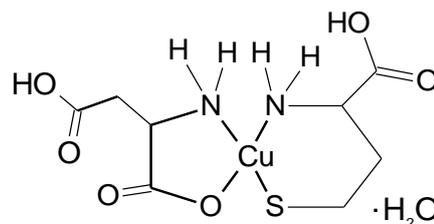
**Figura 30 Estruturas propostas para os complexos 1-4**

**10.2.7.2.**  
**Complexos do Grupo 2: 5-8**

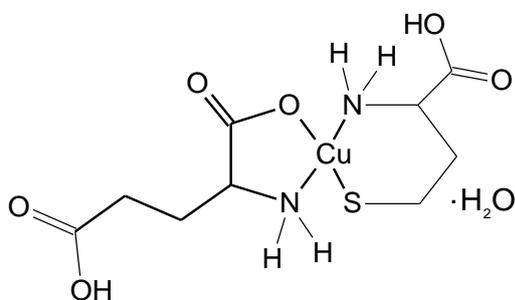
A figura 31 mostra as estruturas que foram propostas para os complexos **5-8**.



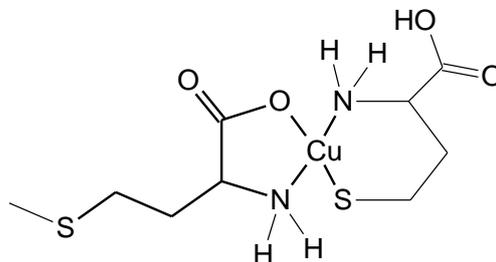
[Cu(hCis)<sub>2</sub>] $\cdot$ H<sub>2</sub>O (5)



[Cu(Asp)(hCis)] $\cdot$ H<sub>2</sub>O (6)



Cu(Glu)(hCis)] $\cdot$ H<sub>2</sub>O (7)

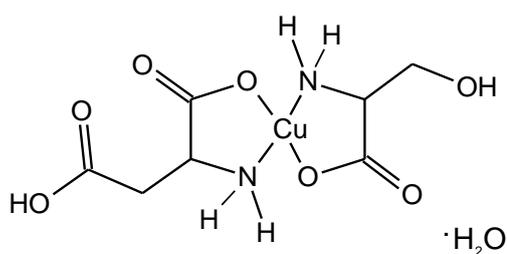


[Cu(Met)(hCis)] (8)

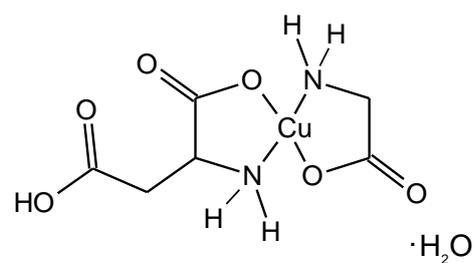
**Figura 31 Estruturas propostas para os complexos 5-8**

### 10.2.7.3. Complexos do Grupo 3: 9-12

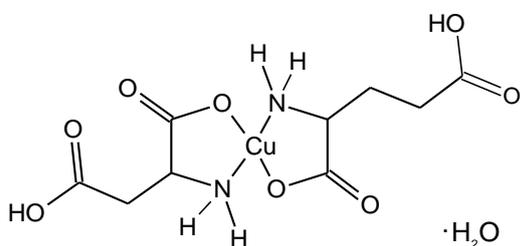
A figura 32 mostra as estruturas que foram propostas para os complexos 9-12.



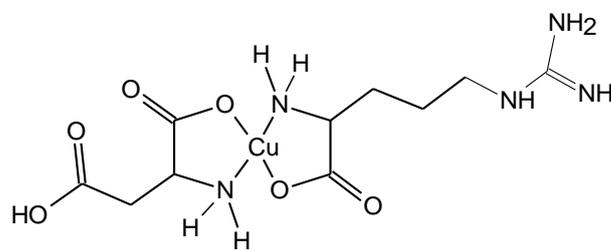
[Cu(Asp)(Ser)]·H<sub>2</sub>O (9)



[Cu(Asp)(Gli)]·H<sub>2</sub>O (10)



[Cu(Asp)(Glu)]·H<sub>2</sub>O (11)

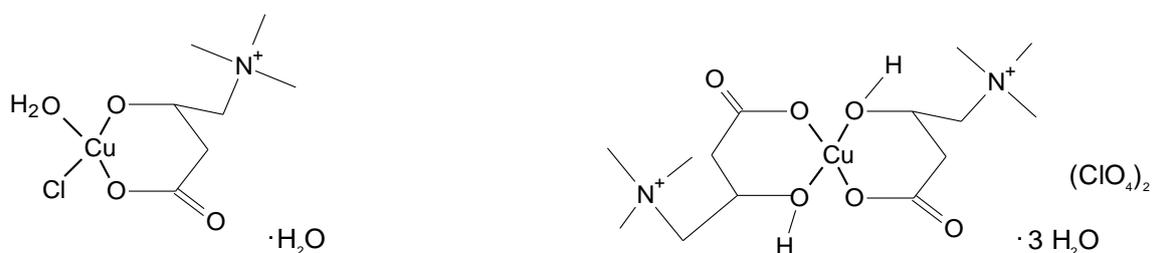


[Cu(Asp)(Arg)] (12)

**Figura 32 Estruturas propostas para os complexos 9-12**

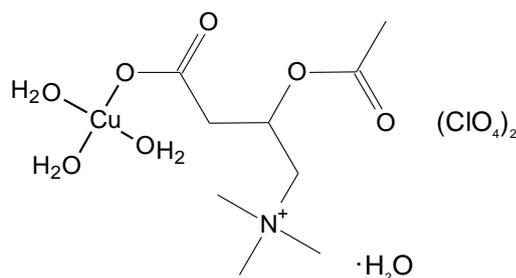
#### 10.2.7.4. Complexos do Grupo 4: 13-16

A figura 33 mostra as estruturas que foram propostas para os complexos **13-16**.

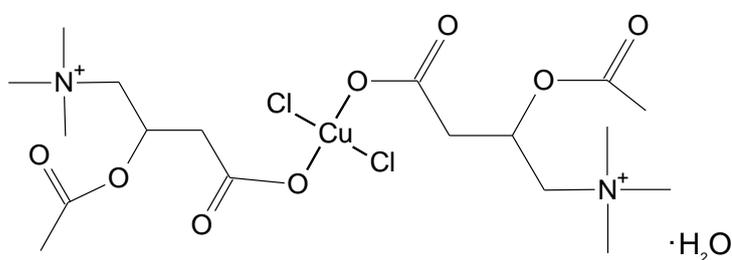


$[\text{Cu}(\text{Lcar})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})]$  (**13**)

$[\text{Cu}(\text{Lcar})_2] \cdot (\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**14**)



$[\text{Cu}(\text{acetil-Lcar})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**15**)



$[\text{Cu}(\text{acetil-Lcar})_2(\text{Cl})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**16**)

**Figura 33 Estruturas propostas para os complexos 13-16**